岐阜大学機関リポジトリ
Gifu University Institutional Repository

Title	ガラス基板上への光学構造形成による薄膜Si系太陽電池の発電特性向上(本文(Fulltext))
Author(s)	三浦, 修平
Report No.(Doctoral Degree)	博士(工学) 甲第479号
Issue Date	2015-03-25
Type	博士論文
Version	ETD
URL	http://repository.lib.gifu-u.ac.jp/handle/123456789/51037

※この資料の著作権は、各資料の著者・学協会・出版社等に帰属します。

ガラス基板上への光学構造形成による
薄膜 Si 系太陽電池の発電特性向上

Improvement of photovoltaic performance of thin film Si solar cells by forming optical structures on glass substrate

平成 27 年 3 月

March, 2015

三浦　修平

Shuhei Miura

岐阜大学大学院工学研究科

博士後期課程

環境エネルギーシステム専攻

目次

第1章　序論

1.1　研究背景　1

1.2　研究目的　6

1.3　本論文の流れ　8

第2章　薄膜 Si 系太陽電池の基礎特性

はじめに　10

2.1　太陽電池の動作原理

2.1.1　pn 接合の形成　10

2.1.2　発電特性　11

2.1.3　太陽電池の等価回路　13

2.2　薄膜 Si 径太陽電池

2.2.1　pin 構造　15

2.2.2　発電層の基本特性　16

2.2.3　太陽電池における光閉じ込め構造　17

第3章　透明導電膜の基本特性

はじめに　22

3.1　透明導電膜の定義　22

3.2　透明導電膜の導電性　22

3.3　透明導電膜の光学特性　24

3.4　透明電極基板上の凹凸構造

3.4.1　凹凸構造の形成手法　26

3.4.2　凹凸構造による光の散乱　26

第4章　試料の作製および評価手法

はじめに　30

4.1　スピンコーティング法によるガラス基板上への光学構造形成

4.1.1　溶媒中への微小粒子の分散　30

4.1.2　スピンコーティング法による薄膜形成　34

4.2　スパッタリング装置を用いた透明導電膜の製膜

4.2.1　RF マグネトロンスパッタリング装置　35

4.2.2　装置構成および製膜手順　36

4.3　薄膜 Si 系太陽電池の製膜

4.3.1　四室分離型薄膜 Si 製膜装置　37

4.3.2　PECVD 法　39

4.3.3 Hot-Wire CVD 法 40
4.3.4 a-Si:H 太陽電池の構造および製膜条件 40
4.4 紫外可視近赤外分光透過率測定
4.4.1 透過率測定 42
4.4.2 反射率測定 45
4.4.3 太陽電池構造の反射率測定 45
4.5 走査電子顕微鏡測定 46
4.6 原子間力顕微鏡測定 47
4.7 ホール効果測定
4.7.1 Van der Pauw 法による抵抗率測定 49
4.7.2 ホール効果測定 50
4.8 X 線回折
4.8.1 X 線の回折 52
4.8.2 結晶子サイズの導出 53
4.8.3 X 線回折装置 53
4.9 太陽電池の発電特性評価
4.9.1 ソーラーシミュレーターによる光照射時における電流電圧特性評価 54
4.9.2 太陽電池の量子効率測定 55

第5章 酸化物微粒子を用いた平坦かつ光散乱性を有する透明電極基板の作製および評価

はじめに 57
5.1 酸化物微粒子の光散乱特性 58
5.2 微粒子積層透明電極基板の作製手順 58
5.3 酸化亜鉛微粒子層の基本物性評価
5.3.1 スピンコーティング速度依存性 60
5.3.2 焼成温度依存性 63
5.4 酸化亜鉛微粒子層上への透明導電膜製膜
5.4.1 酸化亜鉛微粒層上へと製膜した AZO 中におけるクラックの発生 67
5.4.2 ITO バッファ層の挿入 68
5.4.3 ITO バッファ層が微粒子積層 TCO 基板の各物性値に与える影響 69
5.4.5 ITO バッファ層を形成した微粒子積層 TCO 基板の表面構造 75
5.5 表面平坦微粒子層の形成
5.5.1 酸化チタン微粒子層の形成法 77
5.5.2 酸化チタン微粒子単層膜の物性評価 78

5.5.3　異なる粒径を有する微粒子層を積層させた TCO 基板の作製　79
5.5.4　薄膜 Si 太陽電池用電極としての応用　85
5.6　積層微粒子 TCO 基板において光散乱層の構成粒径が与える影響　87
まとめ　89

第6章　球状シリカ粒子および液体ガラスを用いたガラス基板上への凹凸構造形成

はじめに　92
6.1　液体ガラス　92
6.2　試料の作製　93
6.3　液体ガラスを用いて形成したガラス膜上に製膜した AZO 薄膜　94
6.4　異なる粒径を有するシリカ粒子における光散乱特性　96
6.5　凹凸構造を形成した液体ガラス層上への AZO 膜製膜　98
6.6　シリカ粒子の被覆率を変えた電極基板の作製
6.6.1　スピンコーティング速度を変えた場合におけるシリカ粒子の表面被覆率　102
6.6.2　シリカ粒子被覆率を変えて形成した凹凸構造上への AZO 製膜　104
6.6.3　薄膜 μc-Si:H 太陽電池の形成　109
6.7　液体ガラス層の厚みを変えた電極基板の作製
6.7.1　電極基板の物性評価　113
6.7.2　薄膜 μc-Si:H 太陽電池の形成　117
まとめ　122

第7章　液体ガラスを用いたガラス基板上への反射防止膜形成

はじめに　125
7.1　反射防止構造
7.1.1　物質間における光の反射　126
7.1.2　反射防止膜　126
7.2　試料の作製方法　130
7.3　光学モデルおよび反射率スペクトルを用いた反射防止膜の物性値評価　130
7.4　液体ガラス層によるガラス基板上の反射防止効果
7.4.1　ガラス基板上への液体ガラス層の形成　133
7.4.2　膜厚を変えた液体ガラス層の反射防止効果　135
7.4.3　透明導電膜基板に対する液体ガラス層の反射防止効果　136
7.4.4　太陽電池構造における反射防止効果の検討　138

7.5　焼成温度を変えて形成した液体ガラス層における反射防止効果
7.5.1　液体ガラス層における光学特性の評価　141
7.5.2　焼成温度 300 [℃] にて形成した液体ガラス層における光学特性の膜厚依存性　144
7.5.3　透明導電膜基板に対する反射防止効果の検証　148
まとめ　150

第8章　総括　152

謝辞　154
業績リスト　155

著者略歴

第 1 章　序論

1.1　研究背景

人類が現状と同等、もしくはそれ以上の暮らしを今後も享受するためには、莫大なエネルギーが必要となる。ここで挙げたエネルギーとは、食物から摂取されるカロリー等ではなく、現在の人類の生活を支えている“電力”を生み出すことのできるエネルギーを指す。図 1.1 は、1960 年代から 2014 年までにおける世界各地域での年間エネルギー消費量の推移を示している[1]。ここで、toe は石油換算トン（ton of oil equivalent）を示し、1 [toe] = 42 [GWs] である。図から、世界におけるエネルギー消費量の値が 1960 年代と比較して、ここ 50 年で約 3 倍にまで急増し、2014 年においては 120 億 [toe] にまで達していることがわかる。また、このエネルギー消費量の増加の主な要因がアジア・太平洋圏にあることが示唆される。

アジア・太平洋圏におけるエネルギー消費量の増加は、主にアジア圏の人口の増加に起因する。図 1.2 は、1950 年から 2012 年までの世界人口の推移、および 2100 年までの予測を示す[2]。なお、アジア圏およびアフリカ圏における人口の推移について着目し、アジア圏、アフリカ圏、およびそれ以外の地域に分けて示した。図より、1950 年から 2014 年現在でのアジア圏における人口が、1950 年の約 20 億人から、その 2 倍にあたる約 40 億人に急増していることが確認できる。この人口の増加に加えて、経済成長による生活水準の向上が生じたため、アジア圏のエネルギー消費量が急増したものと考えられる。また、アジア圏における人口の増加は 2050 年頃まで続くとされ、最終的には約 50 億人となる。この結果より、世界におけるエネルギーの消費量は今後も大きく増加することが予想される。さらに、2020 年頃よりアフリカ圏においても人口が急増していることから、この人口増加と経済成長とが

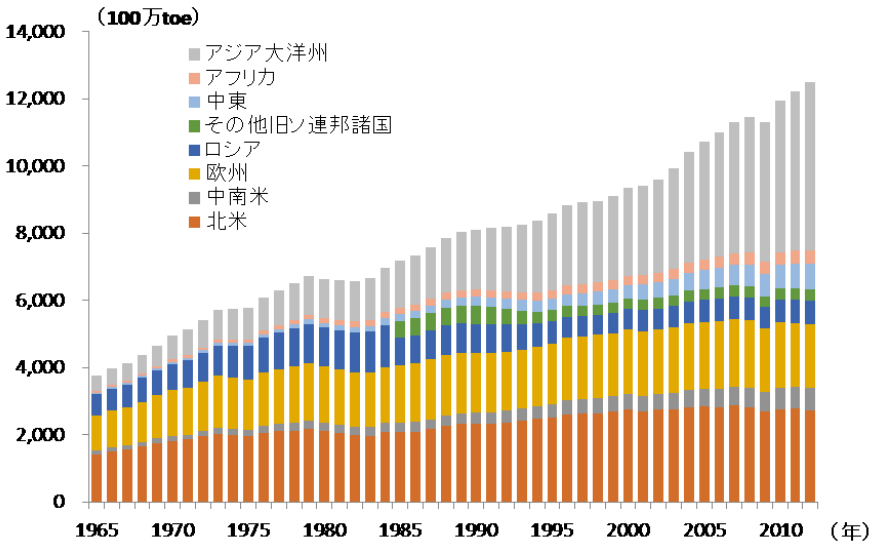

図 1.1　地域別での世界エネルギー消費量の推移[1]

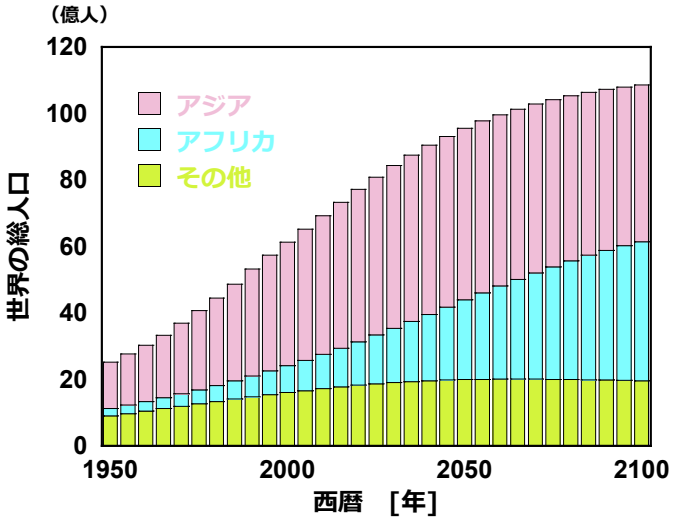

図 1.2　世界の人口推移およびその予測[2]

同時に生じた場合、世界のエネルギー消費量は現状のさらに数倍以上となることが考えられるため、エネルギー需要の更なる増加に対応することのできるエネルギー供給手段の確立が今後の人類が更なる発展を遂げるためにも必要不可欠となる。

現在、人類が利用することのできる代表的なエネルギー源としては、石油等の化石資源が燃焼する際に発生する熱を利用する“火力発電”、およびウラン等が核分裂する際に生じるエネルギーを利用する“原子力発電”が挙げられる。火力発電はその機構の簡便さ、および獲得することのできるエネルギー量の多さから地球上のほぼすべての国において主力の発電手段の一つとして利用されている。一方、原子力発電は発電量の多さはもとより、生成するエネルギー量を電力需要に合わせて柔軟に調整することが可能な点から、主に先進国において、火力発電と併せて主力な発電手段として用いられている。しかし、火力発電は化石資源の枯渇問題により、近い将来にそのエネルギー源が喪失してしまうことが予想されている。また、原子力発電に関しては、発電時に生じる放射性物質の廃棄問題や、チェルノブイリ、スリーマイル島、そして 2011 年に発生した東日本大震災における福島第一原発での放射能漏れ事故等を通して、世界規模における放射能汚染の危険性が指摘されている。これらの問題により、今後の人類の生活を現状以上の水準で維持するためには、恒久的かつクリーンなエネルギー製造手段の確立が必須となる。

クリーンかつエネルギー源枯渇の心配がない、新たな発電手段として再生可能エネルギーが注目されている。再生可能エネルギーとは、自然界において使用される量以上のエネルギーが自然的に発生しているもの全般を示し、エネルギー源として水力や風力、地熱などがある。なかでも、そのエネルギー量の多さと立地的制約が少ないという観点より、太陽光の利用が現在注目されている。太陽光の有するエネルギーは莫大であり、地球全体に降り注ぐ

太陽光エネルギー量を合計すると約 1.8×10^8 [GW] にもなる。入射した光の 50%は大気による吸収や反射によって減衰することを考慮すると、地表への実質的な直達光のエネルギーは 9×10^7 [GW] となる。この値は、仮に地球上に照射される太陽光をすべて電力に変換することができたと仮定した場合において、1 時間半程度の照射で現在の人類全体が 1 年間に消費するエネルギーをすべて賄うことが可能であることを示している。現実的には、植物の光合成や、気温などの地球環境の維持等にも太陽光エネルギーは使用されているため、人類が利用可能な太陽光エネルギー量はさらに 10^6 [GW] 程度にまで減少するが、人類の活動を維持するために十分なエネルギー量を太陽光から得ることが可能である[3]。この莫大な太陽光エネルギーを利用する手段の一つとして、太陽電池を用いた太陽光発電が挙げられる。

太陽電池とは、半導体の持つ “一定以上のエネルギーを持った光を吸収した際に、内部で電子（および正孔）を生成する”という性質を利用した、太陽光を直接電気へと変換することのできるデバイスを指す。太陽電池の最大の利点としては、発電時において太陽光以外のエネルギーを使用せず、火力発電等に比べて環境に与える負荷が非常に小さいということが挙げられる。太陽電池の歴史は意外と古く、その基本原理は 1839 年にフランスの物理学者アレクサンドル・エドモン・ベクレルによって発見された。1884 年にはアメリカのチャールズ・フィッツらによって半導体 Se と極めて薄い金の薄膜を組み合わせた世界初の太陽電池が作製されたが、その変換効率は約 1 [%] 程度であった。その後、1954 年には同じくアメリカのベル研究室において、現在の主流となっている結晶 Si を用いた太陽電池の開発が行われた。当時、開発された結晶 Si 太陽電池の変換効率は 6 [%] 程度であったが、太陽電池の実用化が現実的なものとなるきっかけとなった[4]。しかし、当時の太陽電池は非常に高価であり、現在のような一般家庭用としての流通は不可能であった。そのため、外部から電力を供給することのできない人工衛星などの電力供給手段として太陽電池は用いられた[5]。

結晶 Si 太陽電池の開発後、第一次オイルショックの影響もあり、化石資源に代わるエネルギー源としてエネルギー資源の乏しい日本が主導となり太陽電池の産業化および低コスト化を進めてきた。その結果、徐々にではあるが、太陽光発電の民間への普及が進行した。図 1.3 に 1992 年から 2012 年までに世界で導入された太陽電池の総導入容量を示す[6]。太陽電池の産業化初期において、その導入量の大部分は欧州および日本に集中した。しかし、1990 年にドイツが発電した電気の固定価格買い取り制度である Feed-in Tariff（FIT）の導入を行ったことを皮切りとして、欧州を中心に太陽電池の設置が急速に進み、その導入量は急激に増加した。さらに、2012 年に開始された日本版 FIT 制度の導入等も手伝い、2012 年における太陽電池の総導入量はほぼ 100 [GW] に到達し、2013 年以降においてもその導入量は更に増加する結果となっている[7]。しかしながら、太陽光発電によって得られる電力量が世界のエネルギー需要に占める割合はいまだ 0.7 [%] 程であり、人類生活水準の恒久的な維持および成長のためにも更なる普及が求められている[7]。

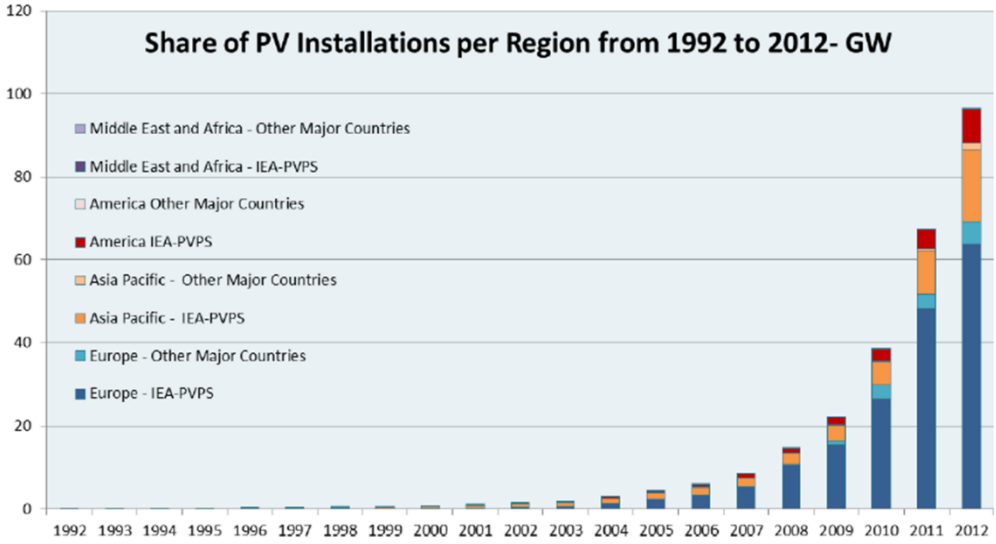

図 1.3　世界における太陽電池の総導入量[6]

太陽電池の普及を制限している最たる要因として、その導入コストの高さが挙げられる。太陽光発電は初期投資に必要な金額が大きく、火力や原子力発電といった他の発電手法に比べて単位容量当たりにおける発電コストが非常に高いことで知られている。そのため、太陽電池にて発電された電気の買取りに対して補助金を出している国に関しては太陽電池の導入が活発となるが、アフリカ圏に代表されるような経済的後進国が多い地域においては民間への導入がほとんど進んでいないのが現状である。将来、太陽光発電が人類の新たな主力エネルギー源として受け入れられるためには、補助金等を必要とせず、火力と同等以下の発電コストで利用することができるよう、太陽電池の低コスト化を進めることが必要不可欠となる。そのため、現在低い原材料コストで作製できる太陽電池として、薄膜型太陽電池が注目されている。

薄膜型太陽電池とは、一般的な結晶 Si 系太陽電池における発電層の厚みが 100 [μm] 以上であるのに対して、その厚みが 10 [μm] 以下である太陽電池全般を指す。この光を吸収する発電層の厚みが結晶系と比べて非常に薄いために、薄膜型太陽電池では使用される原材料の量を大幅に削減することが可能となる。なかでも、水素化微結晶 Si（μc-Si:H）や水素化アモルファス Si（a-Si:H）薄膜を発電層として用いた薄膜 Si 系太陽電池は、その地殻中における資源量の多さ、および結晶型の約 1/100 程度という Si 原料使用量の少なさから次世代の太陽電池として期待されている。また、薄膜 Si 太陽電池はその高い内部電界の影響により、結晶 Si 系太陽電池が苦手とする高温雰囲気化における変換効率の減少量が少ない[8]。そのため、標準条件下（Air Mass 1.5、25 [°C] ）において同等の発電効率を有する結晶 Si 系太陽電池と比較した場合、赤道付近に位置するアフリカ圏や東南アジアなどの地域においては、より多くの電力を生成することが可能となる。

太陽電池自体の価格を一定とした場合、太陽電池の変換効率の値が高いほど、単位容量当たりのコストは低い。そのため、変換効率向上に向けた取り組みは、太陽電池の発電コスト低減おいて非常に重要な要素となる。図 1.4 に、National Renewable Energy Laboratory (NREL) により公表されている、1976 年から 2014 年現在までの各種太陽電池における最高変換効率の推移を示す[9]。現在、最も高い変換効率が得られている太陽電池の種類としては、レンズを用いて数百倍に集光した光を直接遷移型化合物半導体太陽電池上に照射することで発電を行う集光型太陽電池があり、2014 年現在における最高効率の値としては 47.7 [%] が得られている。また、結晶 Si を用いた太陽電池では、化合物集光太陽電池には劣るものの、25.6 [%] の変換効率を有するものが報告されている[10]。一方、薄膜 Si 系太陽電池における 2014 年現在の変換効率は、1976 年における最初期の値（ほぼ 0 [%] ）に比べて大幅に向上したものの、結晶 Si 系太陽電池の半分程度である 13.4 [%] と低い。この変換効率の低さが主な要因となり、現在導入されている太陽電池全体に対する薄膜 Si 系太陽電池が占めるシェアの割合は結晶系に比べて大きく劣る結果となっている。そのため、変換効率の更なる向上が薄膜 Si 太陽電池普及のための主要な課題となる。

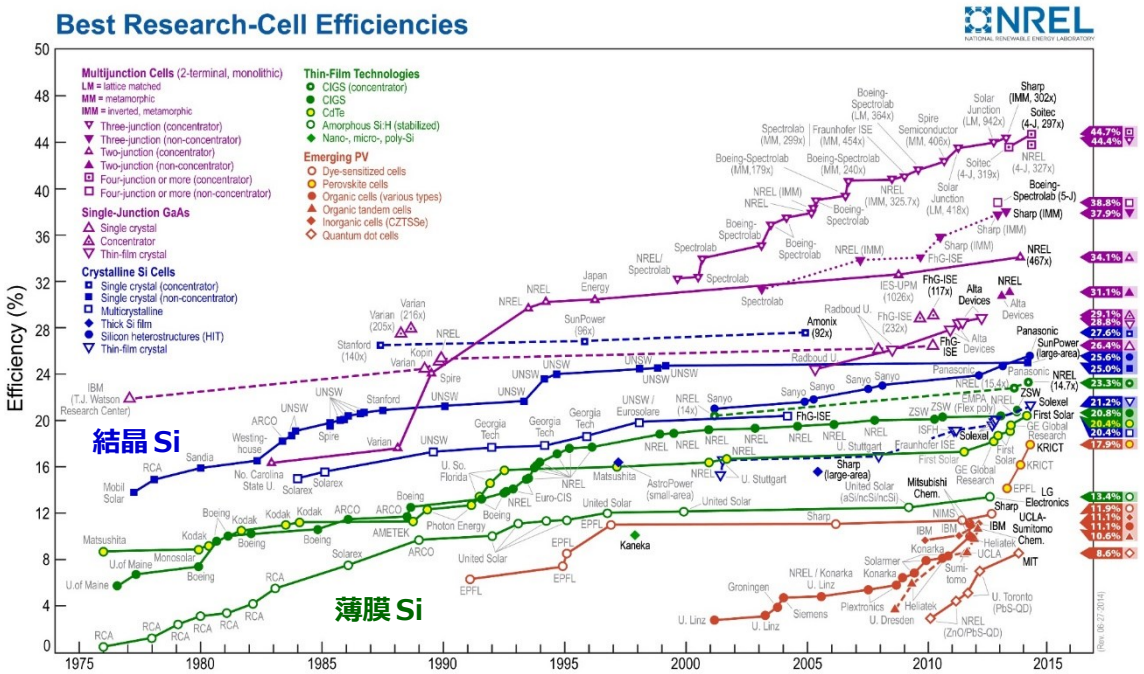

図 1.4　各種太陽電池における最高変換効率の推移（結晶 Si：●および■、薄膜 Si：○）[9]

1.2　研究目的

図 1.5 は、一般的な pin 型薄膜 Si 系太陽電池において、入射した光が電力として太陽電池外部へと出力される際に生じる発電損失の主な要因を表している。薄膜 Si 太陽電池の変換効率を低下させている主な要因としては以下の項目が考えられている。

① 電極基板および Si 界面における光の反射損失
② 透明電極における抵抗損失
③ 非発電層における光の吸収損失
④ 太陽電池の p/i 界面におけるキャリアの再結合損失
⑤ 発電層内部に存在する欠陥を介したキャリアの再結合損失
⑥ 光の吸収感度が低い長波長光における未吸収損失
⑦ 裏面電極における吸収損失

要因 1、3、6 および 7 は入射光における反射および発電層以外での寄生吸収による損失を、2、4 および 5 は生成されたキャリアにおける構造欠陥を介した再結合損失をそれぞれ示す。特に、要因 1、2、5 および 6 による損失に関しては、支持基板として用いられている透明電極基板の光学的および構造的特性が大きく影響を与えることが知られており、透明電極基板の有する物理的特性を改善させることにより損失を軽減することが可能である [11-14]。

本論文では、透明電極基板に起因する薄膜 Si 系太陽電池における発電損失の原因である、発電層内部における欠陥を介したキャリアの再結合損失、近赤外光における吸収損失およ

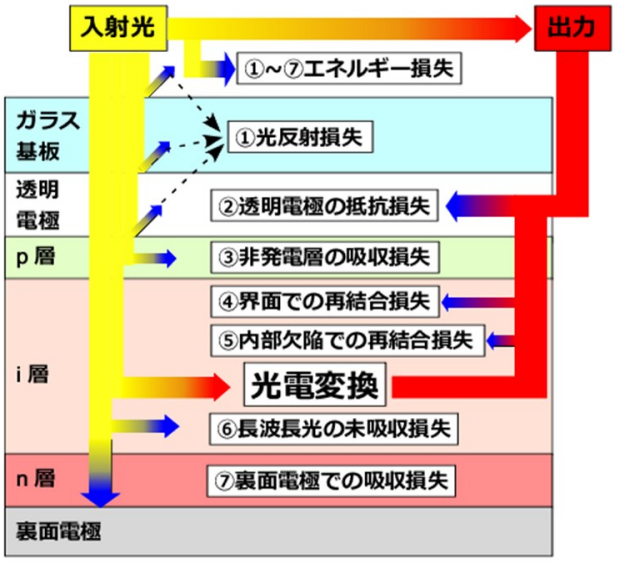

図 1.5　薄膜 Si 系太陽電池における発電ロスの要因

び大気/透明電極基板界面における光の反射損失のそれぞれの改善に向けた、ガラス基板上への新規光学構造の構築とその光学構造が太陽電池の発電特性に与える影響について検証を行った。以下で、各研究内容について簡潔に記述する。

I.　発電層内部における欠陥を介したキャリア再結合損失の低減

金属酸化物微粒子を用いた平坦光散乱構造の形成を行った。微粒子自体が持つ光散乱特性を利用し、電極表面に凹凸構造を形成することなく光を太陽電池内部へと散乱させることにより、太陽電池内部における光吸収量の増加を試みた。また、電極表面の平坦性を高めることによって Si 薄膜内部における欠陥領域形成の抑制を行い、太陽電池内部におけるキャリアの再結合損失に起因した開放電圧減少の抑制を目指した。

II.　近赤外光における吸収損失の低減

市販の液体状ガラスおよび球状シリカ粒子を用いて、凹凸構造をガラス基板上へと形成した。この凹凸構造が形成されたガラス基板を下地として、薄膜 Si 系太陽電池の窓層側透明電極基板の作製を行った。シリカ粒子の粒径および被覆率を変えることにより、薄膜 Si 系太陽電池において吸収感度の低い近赤外領域において高い光散乱性を有する透明電極基板の構築を行い、太陽電池の光吸収損失の低減を試みた。

III.　大気/透明電極基板界面における反射ロス低減

薄膜 Si 系太陽電池の窓層側電極として用いられている透明電極基板と大気との界面において生じる光の反射損失低減を目的として、低い製造コストで作製が可能な反射防止膜の形成を行った。反射防止膜は有機溶媒にて希釈された液体ガラスを用い、大気中にて塗布および焼成処理が行われた。混合溶媒の塗布条件を調整することにより、可視光領域において高い反射防止効果を有する低屈折率ガラス層を透明電極基板上に形成し、太陽電池の発電特性に与える影響について評価した。

1.3　本論文の流れ

本論文の流れについて説明する。

第 1 章は本論文における序論であり、人口増加によるエネルギー問題、そしてその解決策としての太陽光発電の優位性およびその変遷について記述した。特に、薄膜 Si 系太陽電池が経済後進国におけるエネルギー問題解消に有効であるという考えより、更なる普及を行う上での課題点を指摘した。そのうえで、研究における目的を示し、本論文の序論とした。

第 2 章では、薄膜 Si 系太陽電池の基本的な構造および特性について記述した。また、光閉じ込め効果の重要性および太陽電池の発電特性に与える影響について言及した。

第 3 章では、薄膜 Si 系太陽電池の光入射面側電極として使用される透明電極について記述し、その物理的特徴について述べた。また、透明電極基板の物理的性質が薄膜 Si 系太陽電池の性能に与える影響について記述した。

第 4 章では、本研究において作製を行った各種光学構造、透明導電膜および薄膜 Si 太陽電池の作製手法、および作製された試料の評価手法について記述した

第 5 章では、太陽電池の i 層内部における構造的欠陥発生の抑制を目的とし、酸化物の微粒子を用いた平坦光散乱層をガラス/透明導電膜界面に形成、およびその表面粗さや光の散乱性についての評価を行った。また、太陽電池の光入射面側電極へと応用した際における発電特性の推移について議論した。

第 6 章において、液体ガラスおよびシリカ粒子を用いたガラス基板上への凹凸構造形成について記述した。特に、試料における表面形状および光の散乱性について議論を行った。また、凹凸基板上へと透明電極を形成後、薄膜 Si 系太陽電池へと応用した場合における発電特性の推移を調べ、議論を行った。

第 7 章では、透明電極基板におけるガラスおよび大気界面での光の反射ロス低減を目的とした低コスト反射防止膜形成について記述した。有機溶媒を用いて希釈した液体ガラスをガラス基板表面に塗布することにより低屈折率ガラス層を形成し、太陽電池の発電特性に与える影響について評価を行った。

第 8 章は結論であり、本研究を通して得られた知見についての簡潔なまとめを行った。

参照文献

[1] 経済産業省　資源エネルギー省、経済白書 2014　平成 25 年次報告：
http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2014html/2-2-1.html

[2] United Nation, *World Population Prospects –The 2012 Revision–*:
http://esa.un.org/unpd/wpp/unpp/panel_population.htm

[3] 山田興一・小宮山宏（著）；太陽光発電光学、pp.6-9、日経 BP 社 (2008).

[4] A. I. Khan, *Pre-1900 Semiconductor Research and Semiconductor Device Applications*, IEEE Conference on the History of Electronics (2004)

[5] 太陽光発電の教科書 –歴史編–：http://solarsystem-history.com/index.html

[6] IEA PVPS Report "*A Snapshot of Global PV 1992-2012*", pp.6
http://iea-pvps.org/fileadmin/dam/public/report'

[7] Renewable Energy Policy Network for the 21th Century, *Renewables 2014 Global Status Report*, pp.25-27 (2014).

[8] H. Keppner, J. Meier, P. Torres, D. Fischer, A. Shah, *Appl. Phys. A*, **69**, 169-177 (1999).

[9] NREL, Best Research-Cell Efficiencies: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg

[10] パナソニック株式会社　プレスリリース (2014.04.10)：
http://panasonic.co.jp/corp/news/official.data/data.dir/2014/04/jn140410-3/jn140410-3.html

[11] 大津元一、田所利康（著）：光学入門 1、pp.140-150、朝倉書店 (2013)

[12] 小長井誠（編著）：薄膜太陽電池の基礎と応用、pp.46-48、オーム社 (2001)

[13] H. B. T. Li, R. H. Franken, J. K. Rath, R. E. I. Schropp, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 338-349 (2009).

[14] J. Muller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek, *Solar Energy*, **77**, 917-930 (2004).

第 2 章　薄膜 Si 系太陽電池の基礎特性

はじめに

本章では薄膜 Si 系太陽電池の基本的特性について述べる。はじめに、太陽電池の動作原理について pn 接合の形成、発電特性、および等価回路の順に述べる。次に、薄膜 Si 系太陽電池の一般的な構造について紹介し、その発電層として用いられる a-Si:H および μc-Si:H の基本的特性について簡潔に説明する。最後に、本論文でも研究を行っている電極基板表面に形成された凹凸構造による光閉じ込めについて記述する。

2.1　太陽電池の動作原理

2.1.1　pn 接合の形成[1]

半導体にバンドギャップ以上のエネルギーを持った光が照射された場合、半導体内部において電子および正孔が生成される。この現象を内部光電効果と呼ぶ。太陽電池とは、この光電効果により生成された電子および正孔を半導体外部へと取り出し、電気エネルギーとして利用することのできるデバイスの名称を指す。

太陽電池の基本構造は半導体の pn 接合である。pn 接合とは、半導体中に不純物の添加（ドーピング）を行い、電子過剰（negative: n 型）もしくは正孔過剰（positive: p 型）としたもの同士を結晶学的に接触させた状態をいう。なお、一般的な Si 系太陽電池の n 層および p 層における不純物原子としては、リン（P）およびボロン（B）がそれぞれ用いられる。n 型半導体中の自由電子や p 型半導体中の正孔のことを電荷担体（キャリア）と呼ぶ。図 2.1(a-d)は、pn 接合形成過程における接合部の模式図（a,b）、およびそのバンド図（c,d）を表す。電荷の異なるドーピングが行われた半導体同士が接触した場合、n 型中の電子は p 型へと拡散し、p 型中の正孔は同じく n 型へと拡散する。その結果、接合の界面付近では電子と正孔が互いに打ち消しあい、キャリア濃度が欠乏した領域である空乏層が形成される。この際、n 型半導体の接合界面においては電子を失い正に帯電した P が、p 型半導体中では負に帯電した B が残されている。これらの帯電した不純物原子が電気二重層を形成することにより、空乏層中では n 型から p 型半導体へと向けた内部電界が形成される。この電界によるキャリアの移動速度とキャリアの拡散速度が釣り合った場合に、空乏層の成長は終了する。この状態を熱平衡状態と呼ぶ。この空乏層中に光照射等によりキャリアが導入された場合、導入されたキャリアは内部電界の影響を受けて半導体中をドリフトする。太陽電池では、この内部電界によるキャリアのドリフトを利用することにより、光照射によって発生した電子および正孔を太陽電池外部へと輸送して発電を行う。

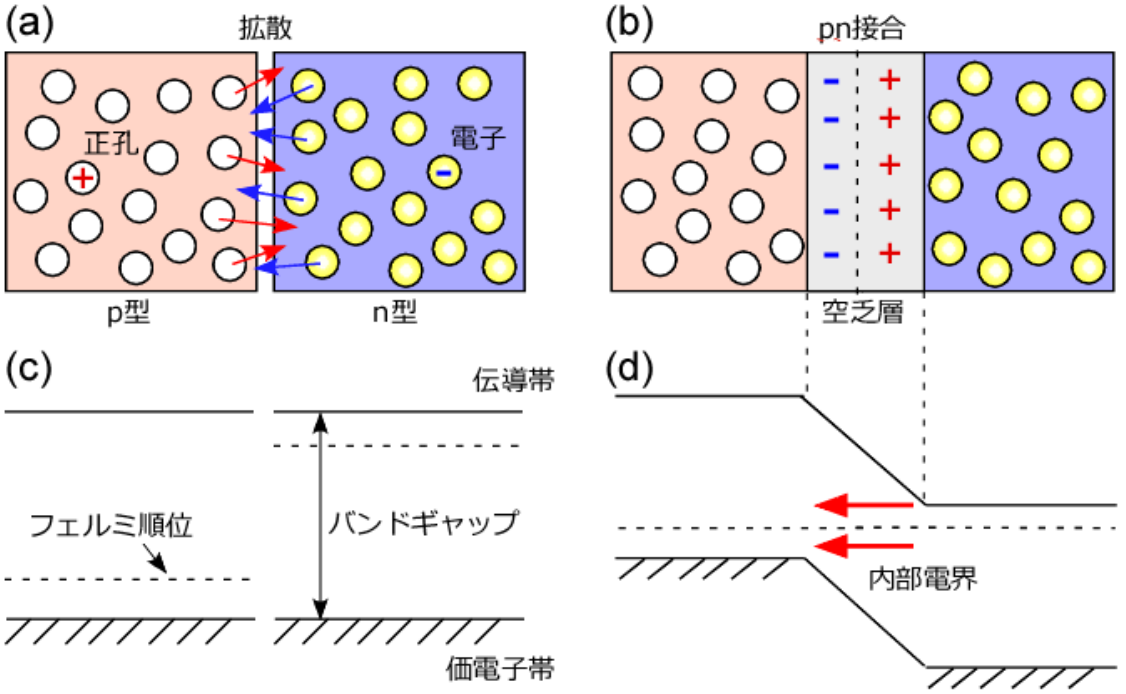

図 2.1 pn 接合形成前後における半導体内部の模式図（前：a、後：b）、およびそのバンド図（前：c、後 d）

2.1.2　発電特性[2]

太陽電池はダイオードから構成されているため、その電流-電圧特性は整流性を示す。太陽電池に光が照射されると、光によって励起されたキャリアおよび内部電界の影響により、太陽電池内部において電流が発生する。図 2.2 に光照射下における一般的な太陽電池の電流-電圧特性を示す。

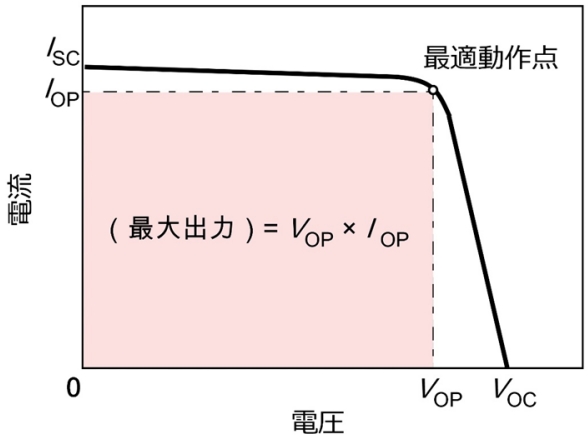

図 2.2　光照射化における太陽電池の電流-電圧特性

また、電流-電圧特性の曲線を式で表すと、

$$I = I_{ph} - I_0\left[exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right] \quad (2-1)$$

となる。ここで、I_{ph} は光照射に伴い流れる光電流、I_0 は逆飽和電流、q は電荷素量、V は電圧、n はダイオード因子をそれぞれ表す。

太陽電池の各パラメーターに関しては以下のように示される。

① **開放電圧 V_{OC}：**
出力端子を開放した場合に発生している電圧

② **短絡電流 I_{SC}：**
出力端子に負荷をかけずに短絡させた状態で流れる電流

③ **変換効率 η：**
入射した太陽光エネルギーP_{in} に対する最大出力 $V_{op} \times I_{op}$ の割合で定義される値。ここで、I_{op} および V_{op} は太陽電池の最適動作点における電流および電圧を示し、以下の式で表される。

$$\eta = \frac{V_{op} \times I_{op}}{P_{in}} \times 100 \quad (2-2)$$

④ **曲線因子 FF：**
$V_{OC} \times I_{SC}$ および $V_{op} \times I_{op}$ の面積比で表され、次式を用いて定義される。

$$FF = \frac{V_{op} \times I_{op}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (2-3)$$

なお、(2-1-4)式を用いることにより、(2-2)式の変換効率は一般的に以下の式として表される。

$$\eta = \frac{V_{OC} \times I_{SC} \times FF}{P_{in}} \times 100 \quad (2-4)$$

2.1.3　太陽電池の等価回路[3]

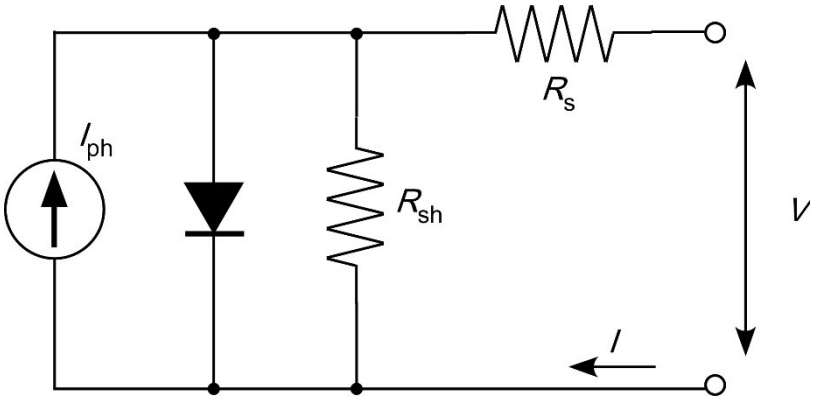

図 2.3 太陽電池の等価回路

太陽電池の等価回路を図 2.3 に示す。この等価回路は I_{ph} の大きさを持つ定電流源およびダイオード、直列抵抗 R_s、並列抵抗 R_{sh} からなる。Si 系太陽電池における直列抵抗の値は、p 層および n 層内を電流が流れる際における抵抗、電極/半導体界面におけるオーミック接触、電極の抵抗などからなる。一方、並列抵抗の値は、太陽電池周辺の pn 接合や内部欠陥を介したリーク電流によって低下する。

いま、抵抗成分のない太陽電池を考えると、その暗状態における電流-電圧特性は以下の式で表される。

$$I_d = I_0\left\{\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right\} \quad (2-5)$$

このとき、光照射時において太陽電池の両端子で観測される電流と電圧の関係は次式のようになる。

$$I = I_{ph} - I_0\left[\exp\left\{\frac{q(V+R_sI)}{nkT}\right\} - 1\right] - \frac{V+R_sI}{R_{sh}} \quad (2-6)$$

図 2.4(a,b)は太陽電池の直列抵抗および並列抵抗の値をそれぞれ増減させた場合における電流-電圧特性の一例を示す。直列抵抗の値が増加した場合（図 2.4a)、電圧軸切片を中心として電流-電圧特性の直線部分の傾きが鈍化し、その結果、太陽電池の曲線因子の値が低下する。そのため、実際の太陽電池では、直列抵抗は 1 [Ωcm^2]以下が望ましいとされる。特に、

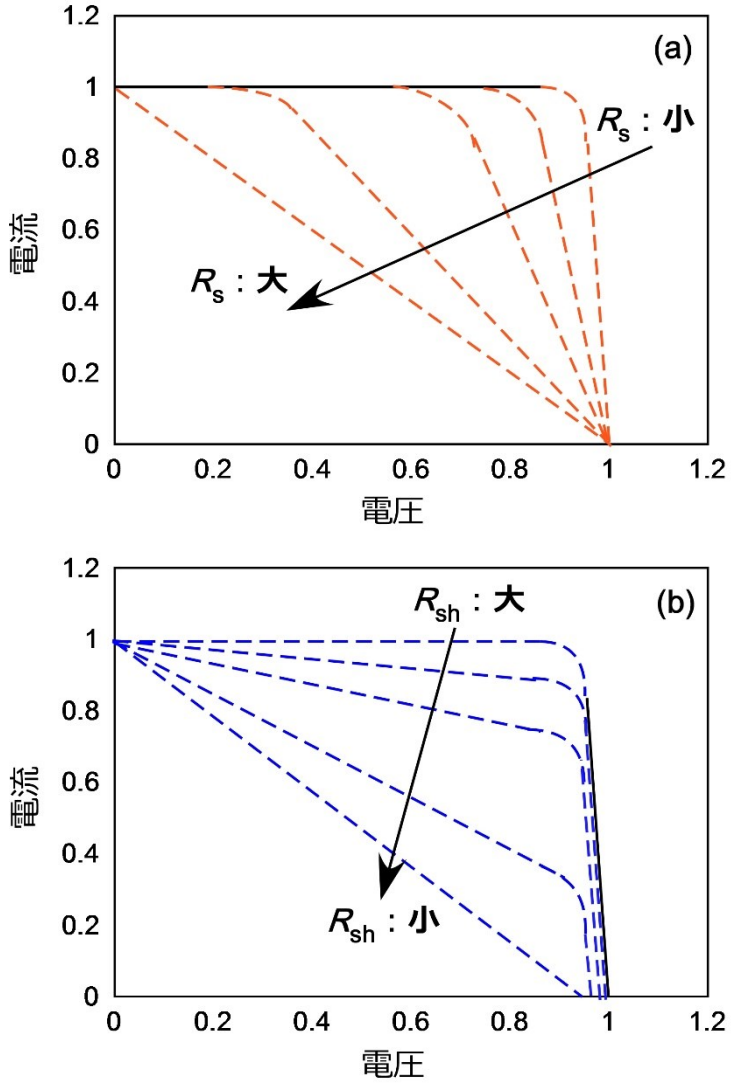

図 2.4（a）直列抵抗値および（b）並列抵抗値をそれぞれ増減させた場合における太陽電池の電流-電圧特性

大面積太陽電池等ではこの直列抵抗の影響が顕著となる。一方、並列抵抗の値が減少する場合（図 2.4b）、電流軸切片を中心に電流-電圧特性の直線成分の傾きが急になり、その結果太陽電池の曲線因子が悪化する。また、太陽電池内部においてキャリアの漏れが生じているため、出力端子を開放した際における電圧が低下することから、開放電圧の減少も併せて発生する。実際の太陽電池における並列抵抗の値としては 10^4 [Ωcm^2] 以上が望ましいとされる。

2.2　薄膜 Si 系太陽電池

2.2.1　pin 構造

薄膜 Si 系太陽電池の一般的な構造について説明する。

他の太陽電池と同様、薄膜 Si 系太陽電池に関しても pn 構造が基本となる。しかし、ドーピングを行った a-Si:H および μc-Si:H 層はその原子構造の乱れにより多量の欠陥を内在することから、pn 接合を形成した際に整流性を示さず、欠陥を介した再結合電流あるいはトンネル電流によってオーミック接触に近い特性を示す。そのため、太陽電池としては p 層および n 層の間にドーピングを行っていない真性半導体層（intrinsic: i 層）を発電層として設けた pin 構造がとられる（図 2.5）。図は、n 層側に金属電極、p 層側に支持基板を兼ねた透明で電気を流すことのできる透明電極基板が形成されたスーパーストレート型太陽電池を表す。主な薄膜 Si 系太陽電池の構造としては他にも金属電極を支持基板として用いたサブストレート型太陽電池があるが、集積化の観点から商業的には透明電極基板側より太陽光を導入するスーパーストレート型が多く製造されている。なお、透明電極基板については第 3 章において詳しく説明する。

pin 構造における i 層の欠陥密度 10^{15} [cm^{-3}] は程度であり、そのほとんどの領域が空乏層化している。そのため、i 層内において光励起されたキャリアはこの空乏層内における電界の影響により p 層および n 層へと収集される。一方、p 層および n 層は内在する欠陥が非常に多いために、光変換層としては機能せず、光学的には dead layer としてみなされる。そのため、薄膜 Si 系太陽電池の発電特性は発電層として用いられる半導体の膜質および種類によって大きく左右されることになる。

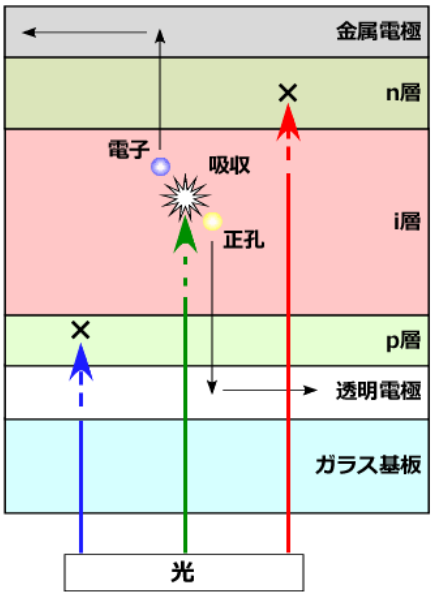

図 2.5 スーパーストレート型薄膜 Si 系太陽電池の pin 構造

2.2.2　発電層の基本的特性

本研究において、a-Si:H および μc-Si:H をそれぞれ発電層とした太陽電池の作製を行った。そのため本項では、薄膜 Si 系太陽電池の発電層として用いられている a-Si:H および μc-Si:H の基本的な特性について簡潔に説明する。

①　a-Si:H

一般的な a-Si:H は結合水素を 10 [at.%] 程度含む 4 配位化学結合に近いネットワークを有する。しかし、アモルファス半導体は結晶半導体のように原子の配列が広い範囲において秩序だった構造を有しておらず、結合長と結合角を定義可能な距離における短距離秩序性を示すが、ダイアモンド構造を規定するような中～長距離においてはほとんど秩序性を示さない。この構造の乱れにより、純粋なアモルファスシリコン（a-Si）の内部においては多くの未結合種が存在する。これらの未結合種は欠陥となり、光照射等によって発生したキャリアの再結合センターとして働く。この欠陥を介したキャリアの再結合は a-Si:H を太陽電池の発電層として応用した場合における電流の漏れ（リーク）の原因となるため、製膜時においては水素の導入を行うことによって膜中おける未結合種の終端し、膜中欠陥の大幅な抑制を行っている。

a-Si:H のバンドギャップに相当するタウツギャップの値は 1.8 [eV] 程度であり、c-Si の 1.1 [eV] に比べて高いため、主に可視光領域の光（380−760 [nm]）に対して高い光感度を有する。また、間接遷移体である c-Si がフォノンとの相互作用なしには光の吸収を生じることがないのに対して、a-Si:H はその乱れた原子構造によって直接遷移体に近い光吸収性を示す。その結果、バンドギャップ以上の光に対する吸収係数の値が c-Si に比べて大きく向上し、c-S においては太陽光を十分に吸収させるために必要となる厚みが 200 [μm] 程度であるのに対して、a-Si:H では 0.3−0.6 [μm] 程度で済む。この特性により、a-Si:H を発電層として用いた太陽電池では c-Si に比べて大幅な薄膜化が可能となる。

また、a-Si:H を用いた太陽電池では光誘起特性劣化現象（光劣化現象）と呼ばれる現象が存在する。なお、光劣化現象は発見者の名前をとって Staebler-Wronski 効果とも呼ばれる[4]。光劣化現象に関する詳しい原理については本論文では割愛するが、a-Si:H を発電層として用いた太陽電池に光を照射し続けた場合、膜中において欠陥の増加がみられ、太陽電池の曲線因子や開放電圧といった値の低下が生じる。この変換効率の低下はある一定値になると飽和するが、その低下度合いは光劣化が生じる前の初期欠陥濃度の値および a-Si:H の膜厚に比例することが知られている[5]。

②　μc-Si:H

200℃ 程度の低温プロセスにて作製された多結晶 Si は 100 [nm] 以下の小さな粒径を有することから微結晶 Si（μc-Si）とも呼ばれる。この μc-Si は目安として a-Si を体積分率で 10 [%] 以上含んでいる。一般的な μc-Si:H の製膜手法であるプラズマ励起化学蒸着（PECVD）法では、モノシラン（SiH_4）ガスを原料ガスとして用い、その SiH_4 に対して水素を 10 倍程度以上導入することによって結晶相を成長させる。通常、200 [°C] 程度の低温製膜プロセスにおいて、Si はエネルギー障壁を越えて最も安定な結晶状態へと移行することは困難である。そのため、その成長過程において、プラズマにより分解された水素原子が Si の成長表面において再結合する際に生じる反応熱が成長面を活性化させ、結晶成長を促しているものと現在考えられている[6,7]。一方、水素の導入量が不十分である場合、結晶相の成長は生じず a-Si:H のみが形成される。

μc-Si:H のバンドギャップエネルギーは c-Si とほぼ同程度の 1.1 [eV] であり、同じく間接遷移体である。そのため、光を吸収するためにはフォノンとの相互作用が必要となるが、内在するアモルファス成分の影響により、c-Si に比べて大きな吸収係数を示す[8]。太陽光を十分に吸収させるためには 10 [μm] 程度かそれ以上の膜厚が必要となる。

また、a-Si:H に見られた光劣化現象は、μc-Si:H を発電層として用いた太陽電池では基本的に見られないが、a-Si:H 成分の多い、つまり結晶化度の低い μc-Si:H においては光劣化現象が生じる場合がある。

2.2.3 太陽電池における光閉じ込め構造

薄膜 Si 系太陽電池における発電層の膜厚は太陽電池の発電特性を決定する主要なパラメーターの一つである。発電層を薄膜化させた場合、薄膜 Si 系太陽電池における空乏層の厚みが減少するため、光照射によって生成されたキャリアに加わる内部電界の強度が増加する。その結果、発電層内部における欠陥を介したキャリアの再結合損失が減少し、太陽電池の開放電圧や曲線因子といった値を向上させることが可能となる。しかし一方で、発電層の膜厚を薄くした場合、太陽電池内部において吸収される光の総量が減少するため、太陽電池の電流値が低下することが知られている。

いま半導体内部に I_0 という強さを持った波長 λ の光が存在したとき、この光が半導体中を x 進んだ場合における光の強さ $I(x,\lambda)$は次式を用いて表すことができる。

$$I(x,\lambda) = I_0 \exp\{-\alpha(\lambda)x\} \quad (2-7)$$

ここで、$\alpha(\lambda)$は半導体における光の吸収係数を表しており、光の波長に対して依存性を有する関数である。図 2.6 に、光のエネルギーを横軸にとった場合における i 型 a-Si:H および μc-Si:H の光の吸収係数を示す[8]。また、参考として c-Si における光の吸収係数も併せて示し

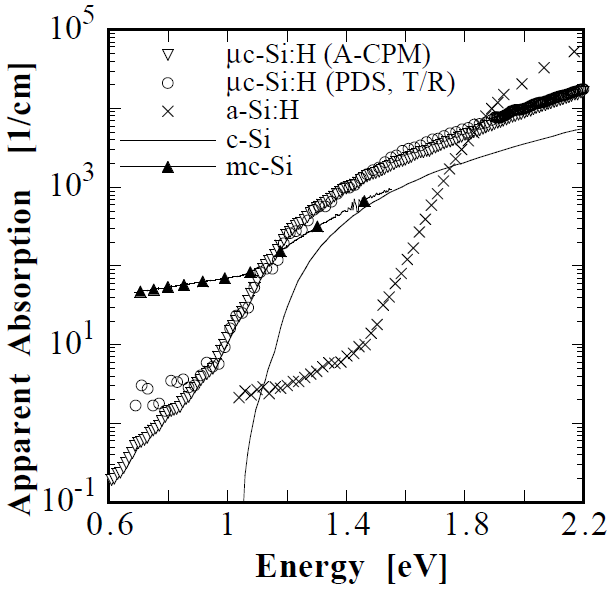

図 2.6 光のエネルギーに対する a-Si:H および µc-Si:H の吸収係数[8,9]

た[9]。図より、バンドギャップエネルギー以上の光に対して、間接遷移型を示す µc-Si:H の光吸収係数は、a-Si:H に比べて 1 桁以上低いことがわかる。また、バンドギャップエネルギー近傍においては、それぞれの光吸収係数の値が大きく減少する傾向がみられた。この吸収係数の減少が原因となり、バンドギャップエネルギー近傍の光を太陽電池内部において十分に吸収させるためには、発電層内部における光路長をバンドギャップエネルギー近傍における吸収係数の逆数 $1/\alpha$ 以上とする必要がある。

図 2.7(a)および(b)にそれぞれシミュレーションにより求められた a-Si:H および µc-Si:H 薄膜太陽電池の短絡電流密度における光路長依存性の比較を示す[10]。シミュレーションにおける a-Si:H および µc-Si:H 薄膜太陽電池の発電層膜厚にはそれぞれ 300 [nm] および 1.0 [µm] が用いられており、太陽光スペクトルの値が黄色の領域として示されている。また、図中の数字は太陽電池内部における光路長を太陽電池の膜厚に対して 1 倍、10 倍、および 50 倍した場合における短絡電流密度の値をそれぞれ示している。なお、欠陥や電極部における光の吸収損失に関しては考慮していないものとする。図より、どちらの太陽電池においても、吸収係数の高い光の波長域 300−500 [nm] においては非常に高い光感度を有しており、ほぼすべての光が発電に寄与していることがわかる。一方で、吸収係数の低いバンドギャップエネルギー近傍における光感度に関しては光路長の影響が大きく、特に間接遷移体である µc-Si:H においては、光路長を増加させることによってその短絡電流密度の値が最大で約 140 [%] 向上することが示されている。また、a-Si:H 太陽電池においても最大で約 80 [%] の短絡電流密度向上が見込まれる。

太陽電池の電流密度を低下させることなく、発電層の薄膜化を実現するためには太陽電

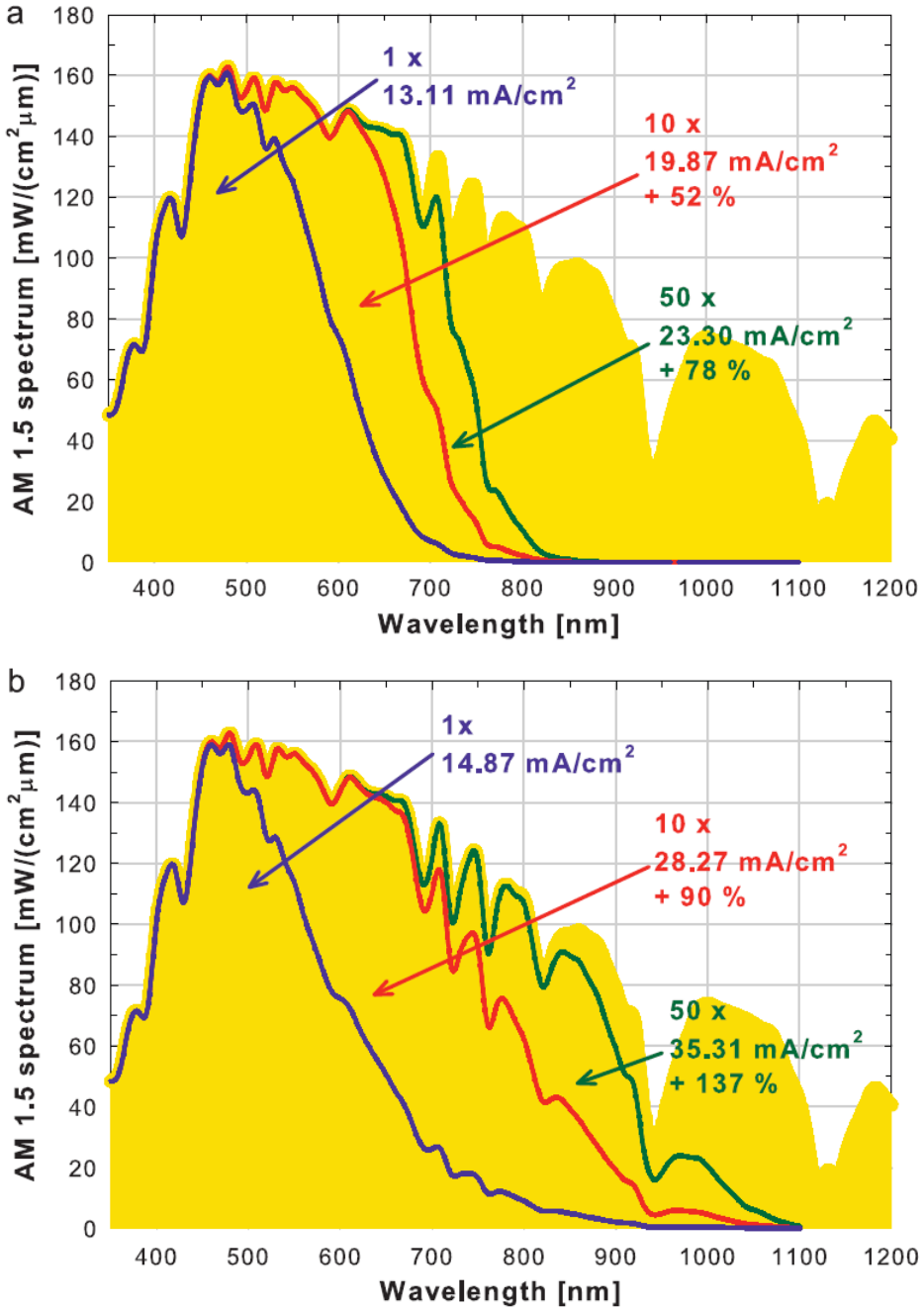

図 2.7 シミュレーションによる、発電層内部における光路長を変えた場合での(a) a-Si:H（300 nm）および(b) μc-Si:H（1.0 μm）太陽電池の光感度および電流密度の推移[10]

池内部における光の閉じ込めが重要となる。薄膜 Si 系太陽電池における一般的な光の閉じ込め方法として、電極表面への凹凸構造形成が挙げられる。電極表面への凹凸構造の形成による光閉じ込め効果は、飯田らのグループにより、表面結晶粒の大きさを変えて作製された SnO_2 膜を用いて検証が行われ、太陽電池における電流密度の向上が初めて確認された[11]。

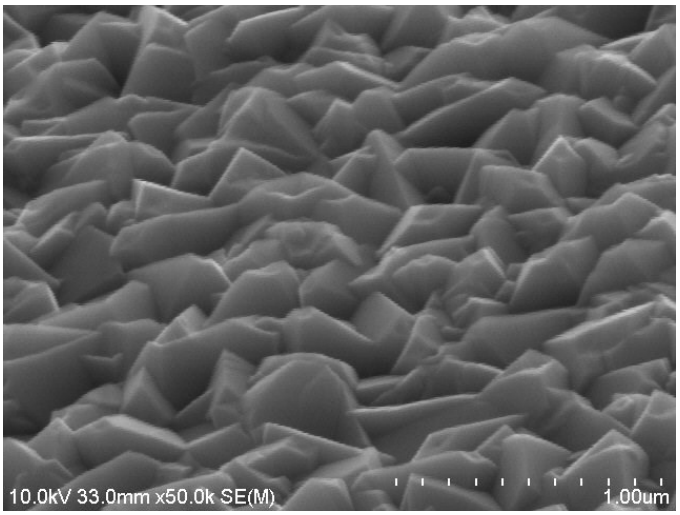

図 2.8 市販されている凹凸構造付 SnO_2:F 基板（Asahi type-VU）の表面 SEM 画像

図 2.8 に現在市販されている凹凸構造付 SnO_2:F 基板である Asahi-type VU (Asahi-VU; 旭硝子株式会社)基板表面に形成されたテクスチャ構造を示す。図より、透明電極表面上に粒径 200–500 [nm] 程度の急峻な凹凸構造が形成されていることがわかる。太陽電池へと入射した光はこの電極表面の凹凸構造によって太陽電池内部へと“散乱”され、太陽電池内部における光路長を増加させる。さらに、散乱された光は裏面側に形成されている金属電極において反射され、さらに太陽電池表面より射出する際にも一部の光が再度反射されることによって太陽電池内部へと閉じ込められる。その結果、薄膜 Si 系太陽電池において、凹凸構造を形成していない平坦な電極基板を使用した場合に比べ、本来は吸収することが困難な波長 700 [nm] 以上の波長の光に対する吸収感度を数倍に増加可能であることが知られている。このことから、薄膜 Si 系太陽電池の変換効率を向上させるために、様々な形状を有する凹凸構造の形成が行われている[11-22]。

参照文献

[1] 小長井誠（編著）：薄膜太陽電池の基礎と応用、pp.64-83、オーム社 (2001)

[2] [1] pp.26-33.

[3] [1] pp.46-48.

[4] D. L. Stabler, C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett*. **31**, 292 (1977).

[5] 白井正治、古閑一憲：光劣化しない革新的アモルファスシリコン太陽電池の作製をめざして、*J. Plasma Fusion Res*., **86**, 33-36 (2010).

[6] S. Veprek, Z. Iqbal and F. A. Sarott, *Phil. Mag. B*, 45 (1982).

[7] A. Matsuda, *Thin Solid Films*, **337**, 1 (1999).

[8] N. Beck, J. meier, J. Fric, Z. Remes, A. Poruba, R. Flickiger, J. Pohl, A. Shah, M. Vanecek, *J. Non-Cryst. Solids*, **198-200**, 903-906 (1996).

[9] R. Braunstein, A. R. Moore, F. Herman, *Phys. Rev.* **109**, 695 (1958).

[10] M. Zeeman, O. Isabella, S. Solntsev, K. Jager, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **119**, 94-111 (2013).

[11] H. Iida, N. Shiba, T. Mishuku, H. Karasawa, A. Ito, M. Yamanaka and Y. Hayashi, IEEE *Electron Device Letters*, **EDL-4**, 157-159 (1983).

[12] K. Sato, Y. Gotoh, Y. Wakayama, Y. Hayashi, K. Adachi, H. Nishimura, *Rep. Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd* **42,** 129 (1992).

[13] T. Minami, H. Sato, S Takata, N. Ogawa, T. Mouri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1106-L1109 (1992).

[14] T. Nakada, Y. Ohkubo, A. Kunioka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 3344-3348 (1991).

[15] W. W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L441-L443 (1991).

[16] Q. Huang, Y. Liu, S. Yang, Y. Zhao, X. Zhao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **103**, 134-139 (2012).

[17] H. Zhu, J. Hupkes, E. Bunte, J. Owen, S. M. Huang, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, **95**, 964-968 (2011).

[18] W. Bottler, V. Smirnov, J. Hupkes, F. Finger, *J. Non-Cryst. Solids*, **358**, 2474-2477 (2012).

[19] H. Sai. M. Kondo, *J. Appl. Phys*., **105**, 094511 (2009).

[20] J. Muller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek, *Solar Energy*, **77**, 917-930 (2004).

[21] O. Kluth, G. Schope, J. Hupkes, C. Agashe, J. Muller, B. Rech, *Thin Solid Films*, **442**, 80-85 (2003).

[22] S. J. Tark, M. G. Kang, S. Park, J. H. Jang, J. C. Lee, W. M. Kim, J. S. Lee, D. Kim, *Current Applied Physics*, **9**, 1318-1322 (2009).

第 3 章　透明導電膜の基本特性

はじめに

薄膜 Si 系太陽電池の光入射面側電極には、太陽電池内部へと光を効率よく取り込み、発電した電気を外部へと取り出すために、透明でありながら電気を流すことのできる透明導電酸化物（Transparent Conductive Oxide: TCO）膜が用いられる。本研究は、この TCO 膜を用いた透明電極基板における新規光学構造の形成を通して、薄膜 Si 系太陽電池の発電特性の向上を目指した。本章では、TCO 膜の基本的な特性について説明する。

3.1 透明導電膜の定義

透明導電材料の定義としては、“室温下において高い電気伝導性および高い光透過性を併せ持つ”ことが挙げられる。この“高い光透過性”とは厳密には“可視光領域において無色透明”であることを示している。そのため、透明導電材料には可視波長 380 ~ 760 [nm]、光のエネルギーでは 1.6 ~ 3.3 [eV] の領域において光を吸収しないことが求められる。この波長域において光を吸収させないためには、物質のバンド間におけるエネルギーギャップの値が 3.3 [eV] 以上であることが必要となる。一般的に物質のバンドギャップエネルギーの値は、遷移金属を含む物質を除き、物質中における化学結合のイオン性が高いほど大きいことが知られている[1]。酸化物半導体は強いイオン性結合を有しており、エネルギーギャップの値が大きいために可視光領域において高い光透過性を示す。

3.2 透明導電膜の導電性

物質に導電性が現れるためには、物質内においてキャリア、および高速なキャリア移動路の両方が存在する必要がある。物質の電気伝導度 σ は以下の式として定義される。

$$\sigma = en\mu \quad (3-1)$$

ここで、n はキャリア密度、e は電子の電気量、μ はキャリアの移動度をそれぞれ示す。e は定数であるため、n および μ を操作することによって物質の σ が決定される。

高いキャリア移動度を実現するためには、キャリアの移動路を形成する軌道の空間的な広がりを大きくする必要がる。図 3.1 に典型的な酸化物（MO）半導体における分子軌道を示す。酸化物半導体においては金属陽イオンの比占有軌道が伝導帯下部を、酸素 2p の非結合性軌道が価電子帯の上部をそれぞれ形成している。この酸素の非結合性軌道が価電子帯上部を形成しているために、酸化物半導体中に注入された正孔は局在化しやすく、一般的に

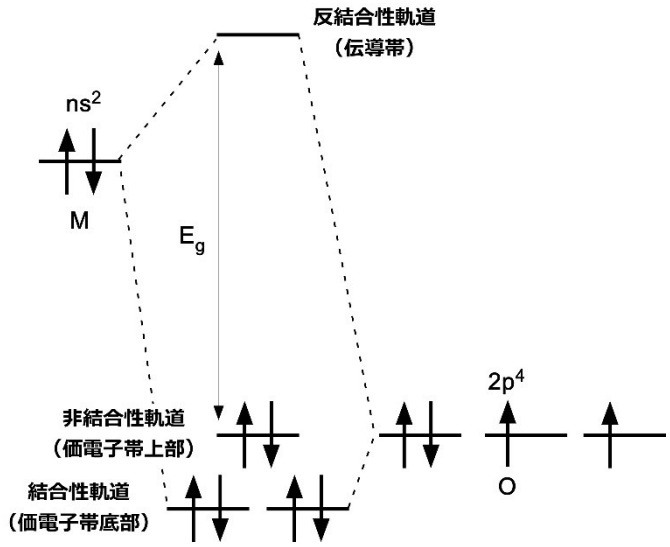

図 3.1 典型的な酸化物 MO 半導体における電子構造の分子軌道

その導電性は n 型を示す。n 型の半導体では陽イオンンの比占有軌道が電子の移動路となるため、酸化物半導体においても高速の移動度を実現するためには軌道の空間的な広がりの大きな陽イオンを選択することが重要となる。

酸化物半導体はその構造を理想的な結晶であると仮定した場合、室温におけるエネルギー約 30 [meV] においてはキャリアを励起させることができず、電気的には絶縁性を示す。したがって、ワイドギャップ酸化物中におけるキャリアの生成には欠陥の導入が必須となる。なお、ここでの“欠陥”とは構成イオンの欠損や不純物イオンの導入を示す。代表的な TCO 膜である Sn ドープ型酸化インジウム(Indium tin Oxide: ITO)を例に挙げてキャリア生成機構について説明する。

ITO などの TCO 膜の場合、伝導率の増加を目的として還元処理を行うことが多く、酸素欠損によるキャリア生成が行われている。キャリア生成の反応式は以下のようになり、一つの酸素欠損により 2 個の電子が生成する。なお、酸素原子の欠損は V_O を用いて表した。

$$O \rightarrow V_O + \frac{1}{2}O_2(g) \quad (3-2)$$

$$V_O \rightarrow V_O^{+2} + 2e^- \quad (3-3)$$

ここで、$O_2(g)$ は薄膜中より離脱した酸素分子を示す。また、更なるキャリアの生成を行うべく、ある In^{+3} サイトを価数の異なる不純物イオンである Sn^{4+}で置換することにより、置換した Sn サイトに電子が局在化した状態を作り出している。

$$Sn^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + e^{-} \quad (3-4)$$

ここで、(3-4) 式の左辺は電子が局在化している Sn^{3+}の状態を示しており、熱エネルギーにより平衡が右辺に偏った場合、Sn^{4+}が生じるとともに、解き放たれた電子がキャリアとなる。さらに、酸化亜鉛（Zinc Oxide: ZnO）などでは不純物ドーピングを行うことによって高い高温耐性を得られることも知られている[1,2]。しかし、高速道路も利用する車の量が増加すると渋滞するように、電気伝導度においても物質内のキャリア密度が増加することにより、半導体中における不純物散乱の影響が大きくなり、移動度の値が減少してしまうことが知られている[3]。

3.3 透明導電膜の光学特性

キャリア密度の増加は TCO 膜における紫外および近赤外領域の光透過性においてもそれぞれ大きく影響する。図 3.2 にスパッタリング法により作製されたキャリア密度の異なる Al ドープ ZnO（AZO）膜の透過率スペクトルの比較を示す。なお、ターゲット中における Al のドープ量は約 1 [wt%]とし、製膜雰囲気中へと酸素の導入を行うことによって膜中におけるキャリア密度の値を変化させた。図から、AZO 薄膜のキャリア密度が増加した場合において、透紫外領域および近赤外領域のそれぞれの波長域における透過率に違いがみられる。以下では、透過率スペクトルにおける各波長域での変化の要因を述べる。まず、紫外領域における変化について説明する。ある一定以上のキャリア密度を有する TCO 膜では、そのキャリア密度の増加に伴い短波長領域における吸収端が高エネルギー側に移動することが知

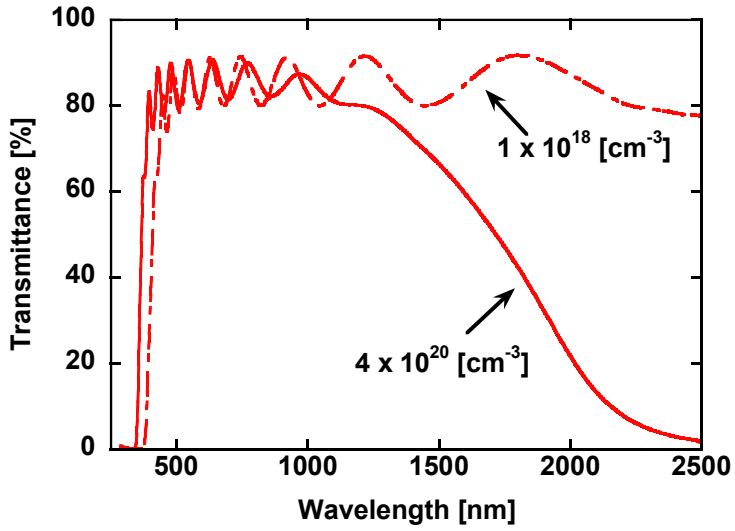

図 3.2 キャリア密度の異なる Al ドープ ZnO における透過率スペクトルの比較

られている [4]。この現象は Burstein-Moss (BM)シフトと呼ばれる[5]。この吸収端の移動は、不純物のドーピング等により生成されたキャリアが、伝導帯下部を占有することにより生じる。キャリア密度が大きくなると、伝導帯下部が生成したキャリアにより占有されるため、本来のバンドギャップエネルギーを有する光では価電子帯から伝導帯へと電子を励起することができなくなり、より大きなエネルギーが必要となる。その結果、短波長領域における光の吸収領域が高エネルギー側へと推移する。BM シフトは主にキャリア密度が 10^{18} [cm^{-3}] 以上の場合に生じる。BM シフトによる光学的バンドギャップの増加量(ΔE_g)は以下の式を用いて表される。

$$\Delta E_g = E_g - E_{g0} = \frac{\hbar}{2m^*}(3\pi^2 2n_e)^{2/3} \quad (3-5)$$

ここで、E_g は光学的バンドギャップ、E_{g0} は BM シフトが発生する前のバンドギャップ、n_e はキャリア密度、m^*は換算された電子の有効質量をそれぞれ表す。近赤外領域においてはキャリア密度の増加とともに透過率の減少が生じる [6]。この現象は主に半導体中に存在するフリーキャリアのプラズマ振動によって説明される。一般的な金属は 10^{22} [cm^{-3}] のキャリア密度を有し、金属光沢を示している。これらの金属中におけるキャリアは一種のプラズマ状態にあることが知られており、光りと強く相互作用し、入射してきた光を吸収および反射することによって金属光沢を帯びている。反射される光の波長域にはプラズマ周波数(ω_p)にて決定される閾値が存在し、そのエネルギーよりも低いエネルギーの光は反射される。プラズマ周波数の値は次の式で定義され、キャリア密度を関数とした式となっている。

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\varepsilon m^*} \quad (3-6)$$

ここで、ε は試料の誘電率を示す。一般的な金属ではプラズマ周波数が真空紫外領域に存在し、それよりもエネルギーの低い可視光領域の光は反射されるため、金属光沢を示している。一方で、透明導電材料のプラズマ周波数は近赤外領域に存在する。そのため、赤外の光は反射されてしまうが、可視光領域の光は反射されずに高い可視光透過性を示す。透明性を保ちつつ伝導率を増加させるためにどの程度までキャリア密度を増加させることが可能かについては Bellingham らが ITO 膜を用いて検証をおこなっており、波長 800 [nm] において 2×10^{21} [cm^{-3}] 以上のキャリアを導入した場合、反射率が急激に増加することが示されている [7]。なお、薄膜 μc-Si:H 太陽電池においては 1200 [nm] 程度までの近赤外領域においても高い光透過性が求められるため、TCO 膜のキャリア密度を 2×10^{21} [cm^{-3}] 以下とする必要がある。

3.4 透明電極基板上の凹凸構造

2.2.3 で述べたように、薄膜 Si 系太陽電池の電極基板表面には凹凸構造が形成されており、入射してきた光を内部へと散乱させることで太陽電池における光の吸収性を高め、発電層の薄膜化および太陽電池の高効率化を図っている。本節では、透明電極基板上における凹凸構造形成手法およびその光散乱性について述べる。

3.4.1 凹凸構造の形成手法

一般的な透明電極表面への凹凸構造形成手法は、製膜時に凹凸を形成するボトムアップ型、および製膜後に後処理を行うことによって凹凸を形成するトップダウン型の大きく二つに分けることができる（図 3.3）。ボトムアップ型では、電極形成時における水蒸気などの不純物ガス導入や、高温かつ高ガス圧力下における製膜によって電極内部での結晶粒の成長を促し、凹凸構造を形成する[8-11]。一方トップダウン型では、真空中におけるプラズマや酸などの溶媒を用いて電極のエッチングを行い、結晶面におけるエッチング耐性の違いを利用することによって凹凸構造の形成を行う[12-17]。特に、より緻密な凹凸構造形成が必要とされる場合などでは、フォトマスク等を用いてレジストを電極上にパターニングし、その後エッチングを施すことによって微細な凹凸構造の形成が行われる[18-20]。

3.4.2 凹凸構造による光の散乱

(a) 凹凸サイズと光の散乱波長

電極表面に形成された凹凸構造における光の散乱特性は、形成される凹凸の幅およびその高さの比率により決定されることが知られている[14,21]。一般的には、電極表面に形成されている凹凸の幅および高さの値が大きいほどに長波長領域における光散乱特性が高く、その凹凸サイズとほぼ同程度の波長の光を強く散乱する。そのため、近赤外領域において光感度を有する μc-Si:H 太陽電池では、1−5 [μm] 程度の凹凸構造を有する電極が用いられており、近赤外領域の光に対する内部閉じ込め効果を向上させることによって、短絡電流密度の

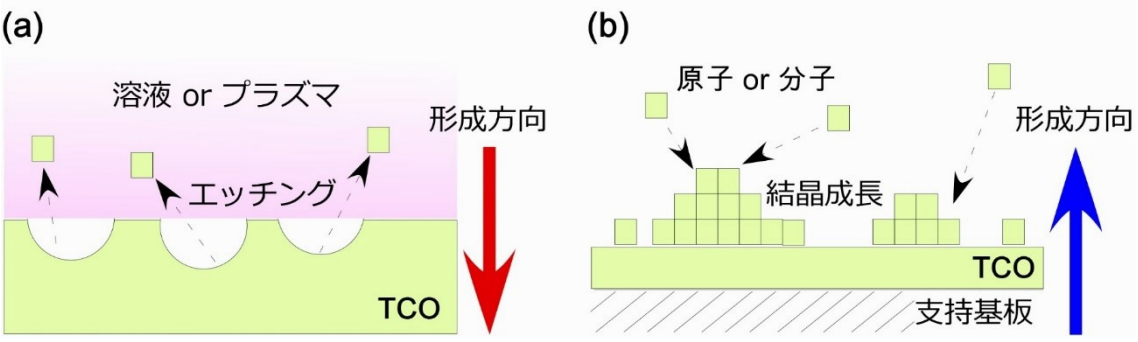

図 3.3　(a) トップダウン型および(b)ボトムアップ型テクスチャ形成手法

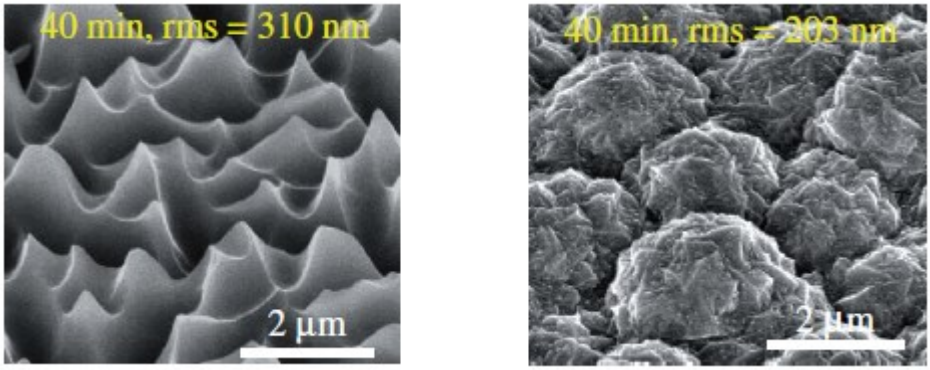

図 3.4 TCO 製膜(a) 前、(b) 後における反応性イオンエッチングを施した凹凸付ガラス基板上に形成された大小異なる凹凸構造を有する TCO 基板の表面 SEM 画像

大幅な増加が図られている。一方で、可視光領域において高い光感度を示す a-Si:H 太陽電池には図 2.8 にて紹介したような、可視領域の波長の光に対して高い光散乱性を示す粒径 200−500 [nm] の凹凸構造を有する電極基板が用いられる。

また近年では、大小複数の凹凸を組み合わせた表面構造を有する電極基板作製の報告がされている[22-25]。図 3.4 に複数の凹凸構造をもつ TCO 基板の一例として、Hongsingthong らによって作製されたダブルテクスチャ TCO 基板の表面 SEM 画像を示す[23]。図の凹凸構造は、はじめにトップダウン型凹凸形成手法である反応性イオンエッチング（Reactive Ion Etching: RIE）を用いてガラス基板上へと μm オーダーの凹凸構造を形成した後、ボトムアップ形式によって 200−500 [nm] の微細な凹凸構造を有する TCO 膜を製膜することにより形成されている。図から、エッチングが行われたガラス基板上に 2-3 [μm] の大きな凹凸と 200−500 [nm] の小さな凹凸を併せ持ったカリフラワー状の凹凸構造を有する TCO 膜が形成されていることを確認できる。この二種類の凹凸サイズにより、ダブルテクスチャ TCO 基板は可視光から近赤外までの幅広い波長域において高い光散乱性を有するため、バンドギャップの異なる複数の発電層を積層させた多接合太陽電池用の電極基板として現在注目されている。

(b) 光散乱の定理

散乱させたい波長域とほぼ同程度の粒径を有する凹凸構造における光散乱は Mie 散乱と呼ばれ、その断面散乱係数(σ_{Mie})は次式を用いて求められる[26,27]。

$$\sigma_{\mathrm{Mie}} = \left(\frac{2\pi}{k_{med}^2}\right)\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)(|a_n|^2+|b_n|^2) \qquad (3-7)$$

ここで、$k_{med}=2\pi n_{med}/\lambda$ であり、n_{med} は粒子周辺に存在する溶媒の屈折率、λ は散乱の影響を受ける光の波長をそれぞれ示す。また、関数 a_n および b_n はそれぞれ以下の式で表される。

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n(mx)[xj_n(x)]' - \mu_1 j_n(x)[mxj_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx)\left[xh_n^{(1)}(x)\right]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'} \quad (3-8)$$

$$b_n = \frac{\mu_1 m^2 j_n(mx)[xj_n(x)]' - \mu j_n(x)[mxj_n(mx)]'}{\mu_1 m^2 j_n(mx)\left[xh_n^{(1)}(x)\right]' - \mu h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'} \quad (3-9)$$

ここで、j_n は第一種球状 Bessel 関数、h_n は球状 Hankel 関数、μ および μ_1 は粒子および周辺溶媒における透磁率をそれぞれ示している。$x=2\pi n_{med}a/\lambda$ はサイズパラメータと呼ばれ、粒子径 a と波長の関数として表される。これらの式からも凹凸構造における光の散乱性が、凹凸構造の粒径を変数としていることが分かる。Mie 散乱の式はこのサイズパラメータ x の値が≅1 程度の場合に適応される。Mie 散乱は雲内部における水粒子による光の散乱等にも適応され、非常に身近な現象であるが、式が非常に複雑であり、値の導出には一般的に BHMIE に代表されるようなプログラミング等が用いられる（本論文では、実際には Mie 散乱における散乱係数の導出は行わず、式の紹介のみにとどめる）[28]。一方で、x の値が 1 よりも非常に小さい場合、(3-7) 式は適応されず、代わりにレイリー散乱による散乱方程式が適応される[27,29]。レイリー散乱による光の散乱に関しては第 6 章において詳しく述べる。また、x の値が 1 よりも非常に大きい場合には光を線としてのみ考える幾何級数的光学が適応されるが、本論文ではこのサイズ領域における議論は行わないため、詳細な説明は省略する。

参照文献

[1] 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会（編）：透明導電膜の技術、改訂 2 版、pp.49-56、オーム社 (2008).

[2] 南内　嗣　日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会第 5 回研究会資料、pp.11-19 (1997).

[3] G. Frank, E. Kauer, H. Kostlin, *Thin Solid Films,* **77**, 107-118 (1981).

[4] I. Hamberg and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, **60**, R123 (1986).

[5] T. S. Moss: Proc. Phys. Soc. London Sect., **B 67**, 775-782 (1954).

[6] P. Grosse, F. J. Schmitte, G. Frank and H. Köstlin, *Thin Solid Films*, **90**, 309-315 (1982).

[7] J. R. Bellingham, W. A. Phillips and C. J. Adkins, *J Mater. Sci. Lett.*, **11**, 263-265 (1992).

[8] H. Iida, N. Shiba, T. Mishuku, H. Karasawa, A. Ito, M. Yamanaka and Y. Hayashi, IEEE *Electron Device Letters*, **EDL-4**, 157-159 (1983).

[9] T. Nakada, Y. Ohkubo, A. Kunioka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 3344-3348 (1991).

[10] W. W. Wenas, A. Yamada, M. konagai, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L441-L443 (1991).
[11] Q. Huang, Y. Liu, S. Yang, Y. Zhao, X. Zhao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **103**, 134-139 (2012).
[12] H. Zhu, J. Hupkes, E. Bunte, J. Owen, S. M. Huang, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, **95**, 964-968 (2011).
[13] W. Bottler, V. Smirnov, J. Hupkes, F. Finger, *J. Non-Cryst. Solids*, **358**, 2474-2477 (2012).
[14] H. Sai. M. Kondo, *J. Appl. Phys*., **105**, 094511 (2009).
[15] J. Muller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek, *Solar Energy*, **77**, 917-930 (2004).
[16] O. Kluth, G. Schope, J. Hupkes, C. Agashe, J. Muller, B. Rech, *Thin Solid Films*, **442**, 80-85 (2003).
[17] S. J. Tark, M. G. Kang, S. Park, J. H. Jang, J. C. Lee, W. M. Kim, J. S. Lee, D. Kim, *Current Applied Physics*, **9**, 1318-1322 (2009).
[18] 日本学術振興会薄膜第 131 委員会（編）:薄膜ハンドブック、pp.287-292、オーム社 (1983)
[19] L. Y. Tsou, *J. Electrochem. Soc*., **140**, 10, 2965-2969 (1993).
[20] Z. Calahorra, E. Minami, R. M. White, R. S. Muller, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 6, 1839-1840 (1989).
[21] H. Sai, K. Saito, N. Hozuki, M. Kondo, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 053509 (2013).
[22] M. Kambe, N. Taneda, A. Takahashi, T. Oyama, *Rep. Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd* **60,** 7 (2010).
[23] A. Hongsingthong, T. Krajangsang, I. A. Yunaz, S. Miyajima, M. Konagai, *Appl. Phys. Express*, **3**, 051102-051104 (2010).
[24] B. Janthong, Y. Moriya, A. Hongsingthong, P. Sichanugrist, M. Konagai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **119**, 209-213 (2013).
[25] A. Bessonov, Y. Chao, S. J. Jung, E. A. Park, E. S. Hwang, J. W. Lee, M. Shin, S. Lee, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 2886-2892 (2011).
[26] C. F. Bohren, D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, pp.83-104, Wiley New York (1983).
[27] A. J. Cox, A. J. DeWeerd, J. Linden, *Am. J. Phys.*, **70**, 620-625 (2002).
[28] C. F. Bohren, D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, pp.477-482, Wiley New York (1983).
[29] C. F. Bohren, D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, pp.132-134, Wiley New York (1983).

第 4 章　試料の作製および評価手法

4.1　スピンコート法によるガラス基板上への光学構造形成

本研究において、ガラス基板上への光学構造形成は、微粒子の分散溶媒を用いたスピンコート法により行った。本節では溶媒中における微粒子の分散処理について説明した後、スピンコート法を用いた光学構造形成手法について述べる。

4.1.1　溶媒中への微小粒子の分散

微粒子を用いて薄膜試料を作製する場合、溶媒中へと微粒子を分散させ、その分散溶媒を基板上へと塗布する手法が一般的に用いられる。そのため本項では、溶媒中における微粒子の分散処理について説明する。まず、溶媒中に存在する粒子間に働く力について述べ、その後、本研究における微粒子分散溶液の作製方法について述べる。

(a) 粒子間に働く力[1]

粉体試料において粉の粒径が小さくなった場合、粉体としての様々な特性に及ぼす粒子表面の影響が大きくなり、微粒子間における付着や凝集性が顕著となる。いま、体積濃度を一定とした場合、微粒子の粒径が小さくなるにしたがって粒子間の距離は短くなる。そのため、粒子がわずかに動いた場合、隣接する粒子同士と衝突し合い、付着および凝集の機会が増加する。また、粒子のブラウン運動の観点から見た場合において、粒径が小さな粒子ほどその移動距離が増加することから、おなじく微小な粒子ほど他の粒子と衝突する確率が増加する。この、粒子同士が付着した塊のことを凝集粒子とよび、凝集粒子を構成する個々の粒子を一次粒子と呼ぶ。なお、分散とは凝集粒子をほぐし、一次粒子単体になるまでばらばらにする操作のことを指す。溶媒中において微粒子が凝集している場合、その凝集度合いによっては塗布後の均一な膜形成が困難となる。そのため、溶媒中における粒子の分散処理が均一な膜形成において重要となる。

粒子の液中における分散および凝集は、粒子表面に形成される電気二重層の相互作用および粒子間における van der Waals 力によってほぼ説明することが可能である。この、粒子間の相互作用を電気二重層と van der Waals 力によって説明する理論を DLVO 理論と呼ぶ。以下で、粒子間に働く電気二重層の相互作用および van der Waals 力について簡潔に説明する。

溶媒中に存在する微粒子は特殊な条件を除いてその表面に電荷を帯びる。溶媒中にはイオンが存在しており、微粒子が帯びたイオンとついになるイオンは微粒子表面を雲のように取り囲むことで拡散電気二重層を形成する（図 4.1）。この対となるイオンは微粒子近傍において分布を持ち、微粒子表面に近いほどその濃度は高くなる。この電気二重層の厚みは溶媒中における電解質濃度の影響を強く受けており、電解質濃度の増加とともにイオン

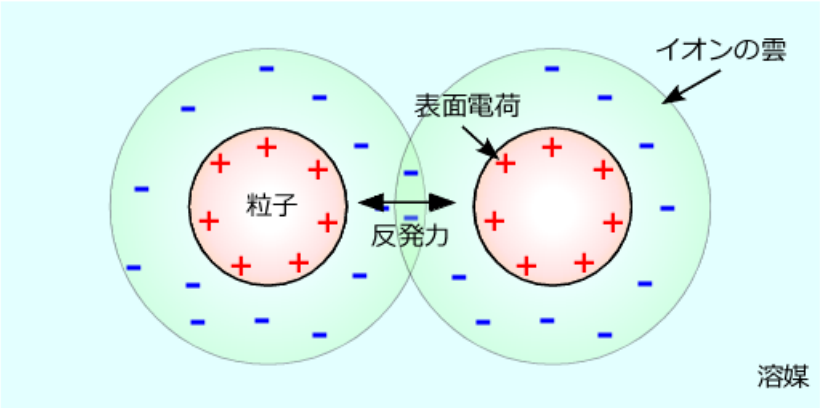

図 4.1 溶媒中に存在する粒子が形成する拡散電気二重層

の雲が圧縮され、電気二重層の厚みが薄くなる。このようなイオン雰囲気を伴った粒子が互いに接近した場合、イオン雰囲気が重なり合い、粒子間において反発力が発生する。そのため、電解質濃度が濃いほど、近接粒子同士における反発力は強くなることが知られている。一方で、電気二重層の厚みが薄くなるため、遠距離領域における粒子間の反発力は非常に小さくなる。電気二重層による粒子間の単位面積あたりにおけるポテンシャルエネルギーV_pは次の式で表される。

$$V_p = \frac{64 n_0 kT}{\kappa} \gamma^2 e^{-2\kappa d} \qquad (4-1)$$

ただし、

$$\gamma = \frac{e^{Y/2} - 1}{e^{Y/2} + 1}, \qquad Y = \frac{ze\Psi_0}{kT}$$

である。ここで、n_0は分散初期の粒子個数濃度、κは電気二重層の厚さの逆数、dは粒子間距離の 1/2、zは対イオンの原子価、Ψ_0は粒子表面の電位を示す。

次に van der Waals 力について説明する。粒子同士が近距離まで接近した場合において影響が強くなる力が van der Waals 力である。そのため、そのポテンシャルエネルギーは粒子間の距離が近いほど高くなる。粒子の大きさに対して十分近距離程度まで接近した場合における平板粒子間に作用する van der Waals 力の単位面積当たりでのポテンシャルエネルギーV_Aは次の式で表される。

$$V_A = \frac{-A}{48\pi d^2} \quad (4-2)$$

ここで、A は Hamaker 定数であり、巨視的物体間の van der Waals 力を与える定数である。この (4-2) 式より、粒子間に働く van der Waals 力は粒子間距離が近いほど急激に強くなり、粒子同士に対して互いに引き合う力が発生しているということが示唆される。

互いに接近した粒子間における相互作用の全ポテンシャルエネルギーV_t は V_p と V_A の和として次のように与えられる。

$$V_t = V_p + V_A \quad (4-3)$$

図 4.2 に V_t と d の関係を模式的に示す。粒子間のポテンシャルエネルギーは V_p と V_A により形作られるポテンシャル障壁 V_m を挟んで、粒子近傍の深い谷（第 1 極小）と粒子遠方の浅い谷（第 2 極小）を有している。このことから、熱運動などによりある粒子近傍まで接近した他粒子は深いポテンシャルの谷にとらわれ凝集する。一方、遠方の浅いポテンシャルの谷にとらわれた粒子に関しても凝集が発生するが、ポテンシャルの谷が浅いために外部からの振動等によって容易に分散させることが可能となる。ポテンシャル障壁の高さは粒子の径と相関性があり、一般的に粒径が小さいほど障壁が小さく、容易に第 1 極小へと粒子が到達可能であるため凝集が発生しやすい。また、溶液中に存在するイオン濃度や粒子表面に存在する電荷量もポテンシャル障壁の高さに影響を与えるため、通常の分散処理では溶媒中へイオンや界面活性剤等の分散剤を添加することにより、ポテンシャル障壁の高さ等を調整し、粒子の分散が行われる。

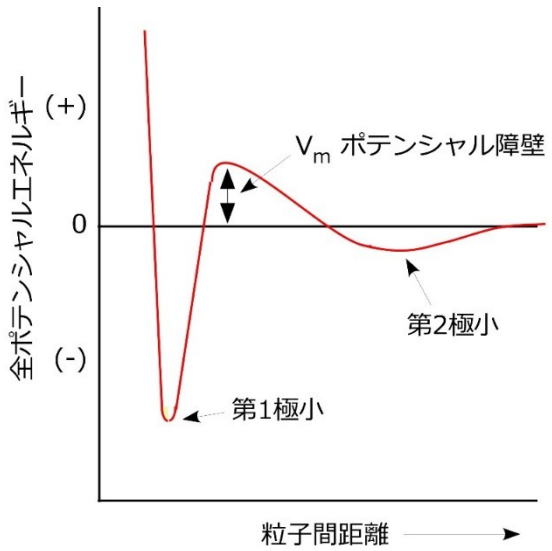

図 4.2　粒子間距離と全ポテンシャルエネルギーの模式図

(b) 超音波破砕機による分散処理

通常、大気中に粉末状態で保管されている微粒子同士は空気中の水蒸気や、van der Waals 力等により凝集した状態にある。そのため、このまま微粒子粉末を溶媒中へと混合したとしても、凝集粒子はほとんど解離することはなく、良質な分散溶媒を作製することは困難となる。よって、粉末試料から分散溶媒を作製する場合、凝集粒子の解離・分散処理が必要となる。凝集粒子の解離処理としては、粒子同士がこすれ合った際に生じる剪断力を用いる手法や、超音波振動により生じた衝撃を用いる手法等がある。特に、超音波を用いる手法では、少量の試料においても高い分散性を持たせることが可能である。本研究においても、超音波破砕機を用いて分散溶媒の作製を試みた。以下では超音波破砕機の装置構成および原理について簡単に紹介する。

図 4.3(a)に実験に使用した超音波破砕機（Qsonica Q500、ワケンビーテック）の概略図を示す。超音波破砕機は超音波の発信器、コントロールボックス、および超音波を出力するホーンにより構成される。ホーンの先端は分散処理を行う微粒子混合溶媒中へと挿入されており、ホーンを通して溶液中へと超音波振動を与えることによって、溶媒内部に圧力差を発生させる。この際、圧力差によってキャビテーションと呼ばれる微小な気泡が溶媒内部において発生する（図 4.3(b)）。これらの気泡が破裂する際に衝撃波が発生し、溶媒中に存在する粒子に繰り返し激しい衝撃を与える。この衝撃により、凝集していた粒子の一部が解離し、その後、その表面を溶媒および分散剤が覆うことによって粒子の分散が行われる。そのため、超音波を繰り返し溶媒中へと印加することにより、凝集していた粒子を単一粒子にまで分離・分散させることが可能となる。

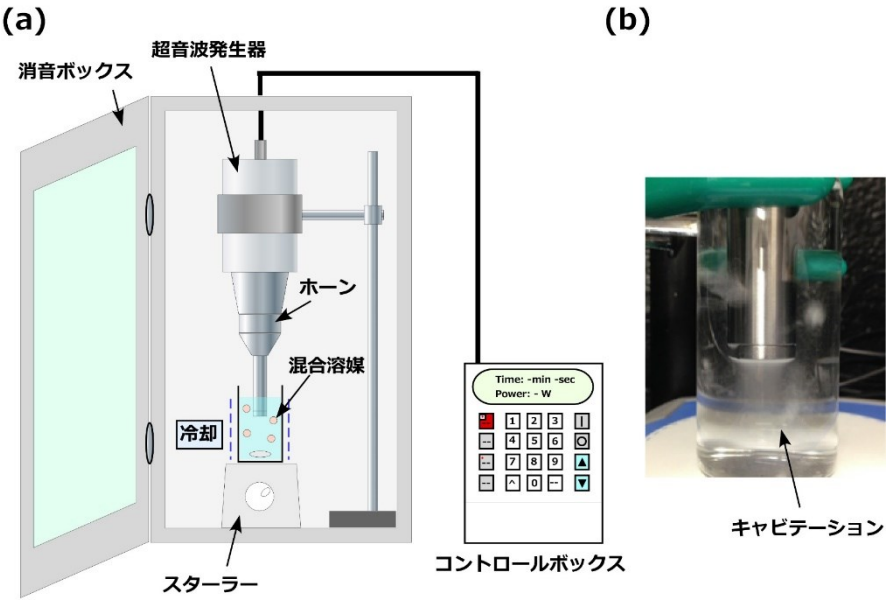

図 4.3　（a）超音波破砕機の概略図、および（b）溶媒中に発生するキャビテーション

なお、本研究においては、均一な微粒子の分散処理を行うために、撹拌子を用いた分散溶媒の撹拌を行った。また、超音波破砕時において発生する熱によって溶媒が揮発してしまうことを防ぐため、溶媒の入っている容器は氷水により常に冷却されている状態とした。すべての破砕処理は防音ボックス内にて行い、周囲への騒音被害および分散溶媒の周囲への飛散を防止した。

4.1.2　スピンコーティング法による薄膜形成

本研究では、支持基板上における微粒子分散溶媒や液体ガラス等の液体試料の塗布手法としてスピンコーティング法を用いた。スピンコーティング法とは、薄膜の形成が行われる支持基板を回転させ、基板上へと滴下した液体試料を回転の遠心力によって基板全面へと塗布する手法である。スピンコーティング法の特徴としては、装置構成が単純であり、液体試料を再現性高く基板上に塗布できることから、小～中面積試料の作製に有効であるという点が挙げられる。図 4.4 にスピンコーティング法の概略図を示す。本研究にて使用したスピンコーティング装置の構成は、装置本体および基板の吸着に使用するダイアフラムポンプからなる。装置中央部には試料を載せる試料台が配置されており、試料台の中央部にはダイアフラムポンプに直結した吸気口が設けられている。基板の回転時、この吸気口からポンプを用いて基板の吸引を行うことにより、回転時に発生する遠心力による基板の位置ずれを防止する。基板の回転速度および回転時間は装置前面に設けられた操作パネルにて設定でき、0–8000 [rpm] の回転速度にて液体試料の塗布・製膜を行うことが可能となる。基板回転時、基板上へと滴下された液体試料は基板の外周へと向けた遠心力の影響を受ける。この遠心力により、液体試料は基板上に広がっていき、試料の塗布が行われる。また、遠心力は回転速度により大きく変化するため、回転速度が速いほど液体試料にかかる遠心力は強くなり、基板上に形成される層の厚みは薄くなる。そのため、基板の回転速度を変えることによって比較的任意な膜厚を有する薄膜層を基板上へと形成することが可能となる。

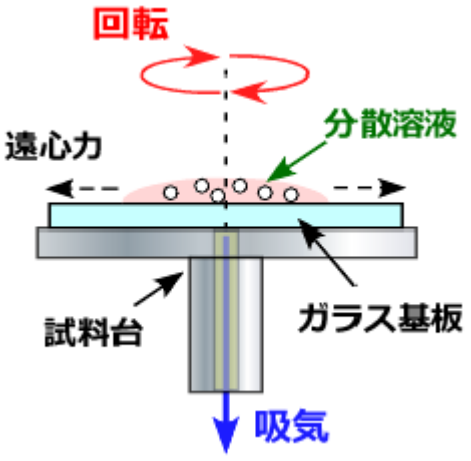

図 4.4　スピンコーティング法の概略図

基板上へと塗布された試料は、内部に存在する溶媒の除去、および形成された光学層の膜質向上を行うため、大気中における塗布基板の乾燥および焼成処理を行う。乾燥処理には高温乾燥装置を用い、70 [°C] の雰囲気下において任意の時間乾燥処理を行った。その後、セラミックス板上に試料を載せ、電気炉により 200–650 [°C] の高温条件にて任意の時間焼成処理を行った。

4.2　スパッタリング装置を用いた透明導電膜の製膜[2]

本研究において、透明電極基板における TCO 膜、および太陽電池における裏面側金属電極の製膜手法として高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いた。以下では、高周波マグネトロンスパッタリング装置について簡潔に説明したのち、本研究で使用した装置の構成および製膜の手順を述べる。

4.2.1　RF マグネトロンスパッタリング装置

高周波スパッタリングとは、電源に高周波電源を用いたスパッタリングを指す。特に、電源の周波数帯としてラジオ周波数である 13.56 [MHz] を用いたものを RF スパッタリングという。通常、直流（Direct Current: DC）電源をスパッタリング電源として用いた場合、ターゲットには正に帯電した Ar イオンを引き付けるために負電圧が印加される。しかし、絶縁物をターゲットとしてスパッタリングを進行させた場合、Ar イオンから供給された正の電荷がターゲット上へと堆積することになり、印加電圧が打ち消されることによってスパッタリングが終了する。そのため、DC スパッタリングにおいて絶縁性の高い膜素材をターゲットとして用いることは困難である。一方で、RF マグネトロンスパッタリングでは約 10^{-7} 秒ごとに印加電圧の正負が反転するために、ターゲット上の正電荷が打ち消され、絶縁物をターゲットとしたスパッタリングが可能となる。特に、TCO 膜の製膜では絶縁物に近い酸化物をターゲットとして用いるため、RF スパッタリングが製膜手法として用いられることが多い。

次に、マグネトロンスパッタリングについて説明する。マグネトロンスパッタリングとは、ターゲットの裏側に永久磁石を設置することによって磁界をかけ、この磁界を用いてターゲット上に Ar イオンが衝突した際に生じる二次電子の閉じ込めを行うことにより、電子が直接陽極へ向かうことで Ar 原子のイオン化効率が低下することを防ぐ手法である。そのため、低いガス圧でも放電を行うことが可能であり、緻密かつ高速な膜製膜が可能となる。特に、金属膜を製膜する場合においては、蒸着膜と同程度の製膜速度が得られることから、DC・RF に関わらずスパッタリング法の主流として用いられている。

4.2.2　装置構成および製膜手順

以下では、本研究で使用した実験装置および実験条件について説明する。図 4.5 に RF マグネトロンスパッタリング装置の概略図を示す。本研究で使用したスパッタリング装置（AV293-000、株式会社シンク）は、チャンバー底部には膜材料となるターゲット（直径：71 [mm]）および永久磁石を内蔵した金属電極が、上部には膜の付着を行う支持基板をセットすることが可能なヒーター兼電極がそれぞれ設置された構造をとる。電極間の距離は 75 [mm] となっており、その中ほどにはシャッターが取り付けられている。また、上部電極はアースにより接地されている。ターゲット側の電極には高周波電源である RF 電源が接続されており、ダイヤルにより出力および位相の調整を行う。チャンバー内の排気にはロータリーポンプ（RP）およびターボ分子ポンプ（TMP）を使用し、ヒーターによる基板の加熱が終了後、8.0×10^{-4} [Pa] 以下の背圧となるまで真空引きが行われている。製膜時に用いるスパッタリングガスとしては Ar (99.99 [%])ガスを使用し、マスフローコントローラー（MFC）を用いてガス流量を 20 [sccm] に統一してチャンバー内へと導入する。ガス導入中の排気には TMP を使用し、チャンバー内におけるガス圧力の調整は TMP とチャンバーとを隔てるメインバルブにより行う。ガス導入後、ガス圧力 1.0 [Pa]および投入電力 50 [W] にて 10 分間のプレスパッタを行い、ターゲット表面に付着した表面酸化膜等の不純物除去を行う。その後、任意の製膜条件にあわせて投入電力および製膜圧力を調整し、シャッターを開放することで製膜を行う。表 4.1 に本研究にて使用した基本的な電極形成条件を示す。

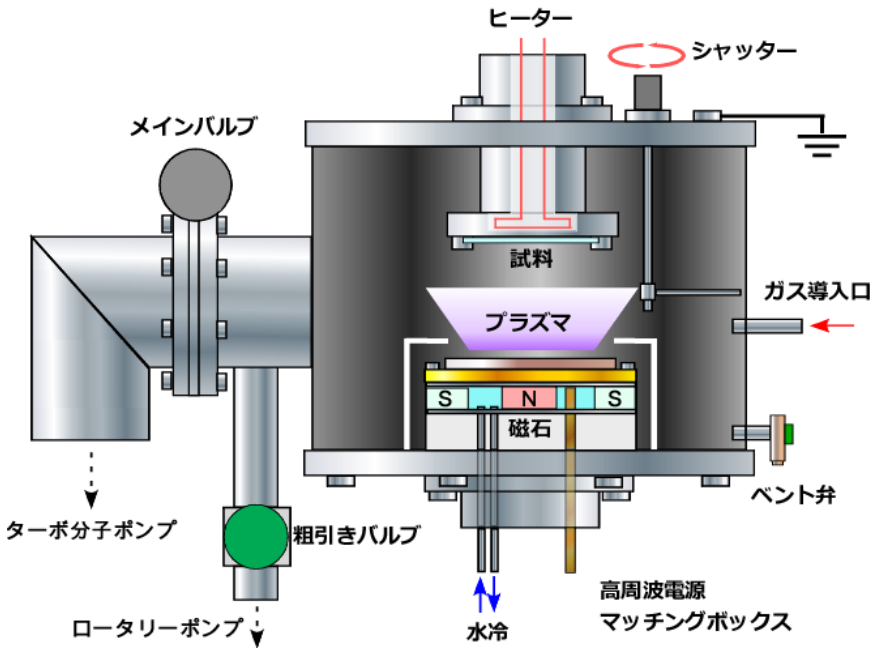

図 4.5　RF マグネトロンスパッタリング装置の概略図

表 4.1　各電極薄膜の基本的な製膜条件

	ターゲット	主物質	不純物	圧力	出力	ヒーター温度	製膜速度
			[wt%]	[Pa]	[W]	[°C]	[nm/min]
(1)	AZO	ZnO	Al_2O_3 (1.0)	0.5	100	400	20.0
(2)	ITO	In_2O_3	SnO_2 (10.0)	0.5	100	150	10.0
(3)	ITO	In_2O_3	SnO_2 (10.0)	0.7	100	RT	7.0
(4)	Ag	Ag	-	1.0	50	RT	16.0

4.3　薄膜 Si 系太陽電池の製膜[3]

本研究では、光学層を形成した透明電極基板の最終的な評価を行うため、電極基板上へと a-Si:H もしくは μc-Si:H 太陽電池を形成し、その発電特性に与える影響の調査を行った。a-Si:H 太陽電池の作製には本研究室にて所有する四室分離型薄膜 Si 製膜装置（株式会社シンク製）を用いた。μc-Si:H 太陽電池に関しては茨城県つくば市にある産業技術総合研究所に協力していただき、作製および評価を行った。本節では、主に本研究室の四室分離型薄膜 Si 製膜装置の装置構成、および a-Si:H 太陽電池の製膜条件について述べる。なお、μc-Si:H 太陽電池に関する装置構成等の詳しい説明は省略する。

4.3.1　四室分離型薄膜 Si 製膜装置

現在､薄膜 Si 系太陽電池の製造技術の一つとして化学気相堆積（Chemical Vapor Deposition: CVD）法が用いられている。CVD 法では SiH_4 および H_2 を原料ガスとして用いることにより、a-Si:H 中に発生するダングリングボンドが終端され、スパッタリング法や真空蒸着法等の他の製膜手法に比べて欠陥密度の値が大幅に低い膜を作製することが可能となる。また、SiH_4 や H_2 に加えて、B_2H_6 や PH_3 といったガスを不純物ガスとして混合させることにより、Si 薄膜中へのドーピングも容易である。CVD 法には原料ガスを真空紫外光により励起分解する直接光 CVD 法[4]、水銀原子の長寿命励起状態と原料ガスとの衝突励起解離利用した水銀増感光 CVD 法[5]、タングステン等の熱触媒効果を利用する Hot-Wire CVD 法[6]、およびプラズマ中の電子による原料ガスとの非弾性衝突を利用したプラズマ励起 CVD（Plasma Enhanced CVD: PECVD）法等があるが[7]、本研究では特に Hot-Wire CVD 法および PECVD 法を用いて a-Si:H 太陽電池の形成を行った。

本研究に用いた四室分離型薄膜 Si 製膜装置の概略図を図 4.6 に示す。本装置は薄膜 Si の製膜を行うそれぞれ 2 つの PECVD チャンバーと Hot-Wire CVD チャンバー、そしてそれらを繋ぐ搬送室から構成される。搬送室および各製膜チャンバーの真空引きには RP および TMP が用いられる。各チャンバーはゲートバルブによって完全に分離されており、薄膜 Si 系太陽電池の p、i、n の各層製膜時において膜中に他の不純物ガスが混入することを防いで

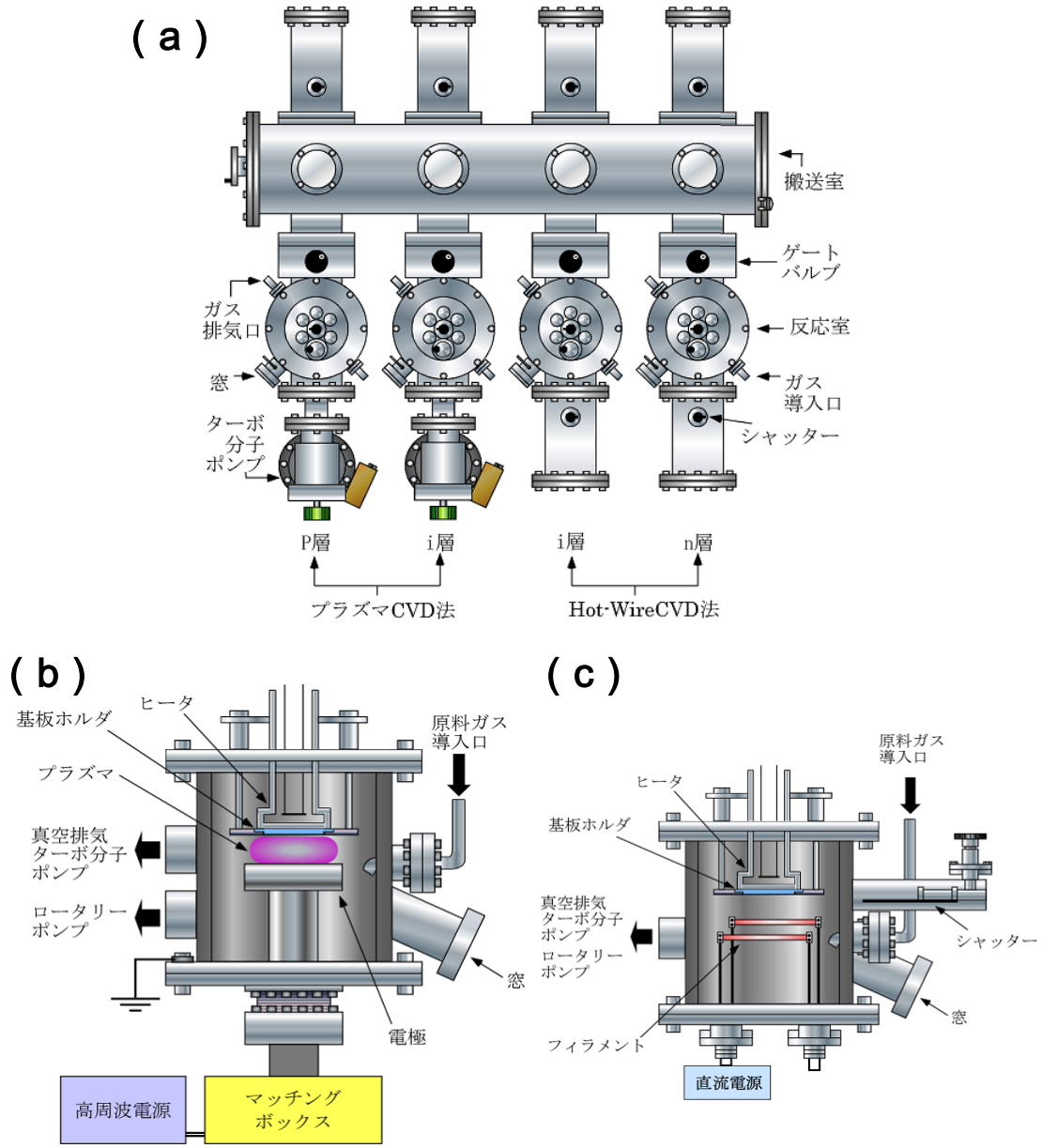

図 4.6　（a）四室分離型薄膜 Si 製膜製膜装置、（b）PECVD 装置、および（c）Hot-Wire CVD 装置の概略図

いる。また、搬送室により各チャンバーがつながっているため、大気暴露することなく、各チャンバー間において試料を搬送することが可能である。搬送室から各チャンバー内へと移送された基板は、基板ホルダーごとリフトによって上部電極へと持ち上げられる。上部電極はヒーターの役割も兼ねており、基板ホルダーを上部へと押し付けることにより基板の加熱を行う。基板の加熱および真空引きが終了後、原料ガスをチャンバー内へと導入し、製膜を開始する。

4.3.2 および 4.3.3 では、Si 薄膜の製膜に用いた PECVD 法および Hot-Wire CVD 法の簡単な原理について説明する。

4.3.2　PECVD 法

PECVD 法による Si 薄膜の体積過程は、原料ガスプラズマ中に存在する高エネルギー電子お原料ガス分子である SiH_4 との非弾性衝突から開始される。この高エネルギー電子との衝突により、SiH_4 の分子軌道における基底状態にある電子が分子軌道の電子励起状態へと励起される。SiH_4 の分子軌道における電子励起状態は分解励起状態であり、励起状態の順位に依存して様々な種類の分解を引き起こす。その結果、SiH_2 や SiH_3 といった各種反応種が形成される。このようにして生成された反応種はさらに親分子である SiH_4 と二次反応を引き起こし、定常状態となる。中でも SiH_3 は定常状態時における密度が高く、a-Si:H 製膜時における主たる反応種であると考えられている。

Si 薄膜堆積過程ついて説明する。Si 薄膜製膜時においては上述した SiH_3 の挙動が重要となる。図 4.7 は Si 薄膜における成長の様子を示す。SiH_3 ラジカルは SiH_4 分子から水素原子を受け取る $SiH_3 + SiH_4 = SiH_4 + SiH_3$ という反応を引き起こす。膜成長表面に到達し、表面を拡散中の SiH_3 ラジカルは膜表面に存在する他の Si-H 結合より、水素を引き抜き、自らは SiH_4 となって表面から離脱する。この時、水素を引き抜かれた膜表面の Si にはダングリングボンドサイトが形成される。このサイトに他の SiH_3 ラジカルが表面拡散により到達し、Si-Si 結合を形成することにより Si 系薄膜の成長が進行する。そのため、表面に形成されるダングリングボンドの消滅には SiH_3 の拡散係数が重要となり、エネルギーの低い室温程度の製膜温度では SiH_3 の表面拡散係数が小さいため、欠陥の多い膜が形成される。一方、300°C 以上の製膜温度では膜表面からの水素離脱が生じるため、膜中における欠陥密度が増加することになる。そのため、Si 薄膜の形成時には 200°C 程度の基板温度が用いられる。

PECVD 装置の電源としては高周波電源が用いられる。本研究では RF 電源に比べて電源周波数が高い VHF（60 MHz）電源を用いた。VHF プラズマの利点としては、RF プラズマ

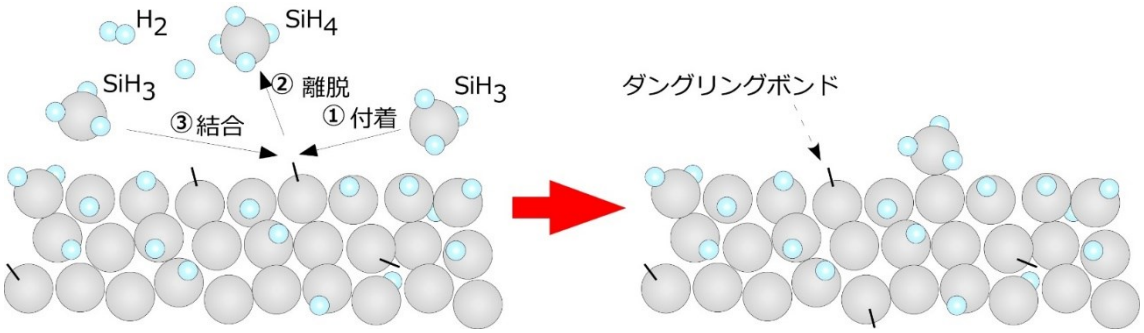

図 4.7　Si 系薄膜の体積過程

に比べて電源周波数が高いことから、電子の衝突回数が増加し、高電子密度なプラズマが形成可能な点が挙げられる。そのため、多量の H_2 ガスを分化することが可能となり、高い原子上水素密度化において Si 薄膜の製膜が可能となるため、緻密で高品質な膜の形成が可能となる。また、電子の加速時間が短いためにプラズマ中における電子温度が低く、基板に堆積した Si へのイオンダメージ低減が期待できる。本研究では a-Si:H 太陽電池の p-a-SiC:H、buffer-a-SiC:H、および i-a-Si:H 層の製膜に PECVD 法を用いた。

4.3.3　Hot-Wire CVD 法

Hot-Wire CVD 法ではプラズマの代わりに、金属フィラメントなどを 2000 [°C] 程度まで加熱し、そのフィラメント表面に衝突したガス分子をフィラメントの持つ熱エネルギーを用いて熱分解あるいは触媒分解させることで反応種の生成を行う。また、反応過程において触媒作用が働くという理由から、Catalytic CVD（Cat-CVD）法とも呼ばれる。膜の成長過程に関しては PECVD と同様であるが、フィラメントにおけるガスの分解効率が高いため、原料ガスの利用効率が高く、Si 膜を結晶化させやすいという利点がある。

Hot-Wire CVD 法における触媒効果によるガスの分解効率は使用するフィラメントの材料によって異なる。また、加熱温度や使用する金属の種類によっては Si と金属の化合物であるシリサイドを形成し、フィラメントの寿命やガスの分解効率等の劣化を引き起こすため、使用するフィラメントの選択が重要となる。本研究では、高い高温耐性を有し、高温下においてシリサイドを生成しづらい Ta（幅：1.0 [mm]、長さ：90 [mm]、厚み：0.1 [mm]、放射率：0.36）をフィラメントとして用いて n-μc-Si:H の製膜を行った。

4.3.4　a-Si:H 太陽電池の構造および製膜条件

本研究にて形成した a-Si:H 太陽電池の構造およびその基本的な製膜条件について述べる。

本研究において作製した太陽電池の基本構造は TCO/p-a-SiC:H/buffer/i-a-Si:H/ n-μc-Si:H/ITO/Ag のスーパーストレート型 pin 構造である。p 層および n 層へのドーピングガスにはそれぞれ B_2H_6 および PH_3 を用いた。また、光吸収ロスを低減するため、CH_4 の導入を行うことでワイドギャップ半導体である a-SiC:H を作製し、p 層として用いた。しかし、ワイドギャップ半導体である a-SiC:H と a-Si:H との界面ではヘテロ接合が形成され、多くの欠陥準位が発生し、界面付近において励起されたキャリアの再結合センターとして働く。よって、B_2H_6 によるドーピングを行っていない i-a-SiC:H をバッファー層として界面に製膜し、キャリアの追い返しによる再結合損失の低減を行った[8]。また、Si/裏面金属電極界面には ITO 膜を製膜し、表面プラズモンによる吸収ロスの低減を図った。

表 4.2 に作製した a-Si:H 太陽電池の各 Si 層における製膜条件および設計膜厚を示す。なお、太陽電池製膜時において p 層、buffer 層、および i 層におけるガスの排気には TMP を用いた。一方、n 層製膜時におけるガス排気には RP を用いた。各種ガスの導入量は、個別にチャンバー内へとガスを導入し、その分圧を測定することにより行った。また、p、

表 4.2 本研究において作製した a-Si:H 太陽電池における各層の基本製膜条件

名称	構造	SiH_4	CH_4	H_2	B_2H_6	PH_3	全圧	膜厚	排気
		[Pa]						[nm]	
p	a-SiC:H	5 (0.6)	5		50 (18.7)		53	17	TMP
buffer	a-SiC:H	2 (0.6)	2	50			53	10	TMP
i	a-Si:H	10 (10)		30			40	450	TMP
n	μc-Si:H	2.5				1.3	3.2	50	RP
TCO	ITO							150	TMP
Metal	Ag							500	TMP

buffer、および i 層の製膜時において、まず MFC にて既定の流量の SiH_4 および B_2H_6 を導入し、メインバルブを用いて任意の圧力へと調整を行った。なお、表中における括弧内部の数値は各種ガスの流量（単位：ccm）を示す。各種ガスをチャンバー内へと導入した後、再度メインバルブを調整することにより、任意の圧力となるように全ガス圧力の制御を行った。なお、各 Si 層製膜時における基板温度は、ヒーターおよび温度コントローラーを用いて 210 [°C] になるよう設定した。

太陽電池の裏面電極である ITO および Ag 電極の形成には RF マグネトロンスパッタリング装置を用いた。薄膜 Si 上への裏面電極の形成は、4 [mmϕ] の穴が開いた 0.1 [mm]厚のステンレスシートをマスクとして用い、それぞれ表 4.1 に示した条件にて製膜を行った。

4.4　紫外可視近赤外分光透過率測定[9]

本研究では、積分球を用いた紫外可視近赤外分光光度計（V-670、日本分光）により、試料の光学物性、膜厚、および太陽電池内部における光閉じ込め効果の評価を行った。図 4.8 に積分球を用いた分光光度計の概略図を示す。なお、一般的に積分球は光散乱性を有する試料における透過率および反射率測定に用いられる。本研究において使用した分光光度計の光源には、紫外域用（187–350 [nm]）として重水素ランプが、可視および近赤外域用（330–3200 [nm]）としてハロゲンランプがそれぞれ用いられている。これら光源からの光は集光されてモノクロメータへと入射する。その後、入射した光はモノクロメータ内部の回折格子によって分散され、射出スリットへと集光される。射出スリットを出た光は単色光へと分光される。その後、単色光はセクタミラーによって二つの光路へと分光される。この分けられた光は積分球内部へと入射し、一つは試料評価用に、もう一つは基準光用として使用される。

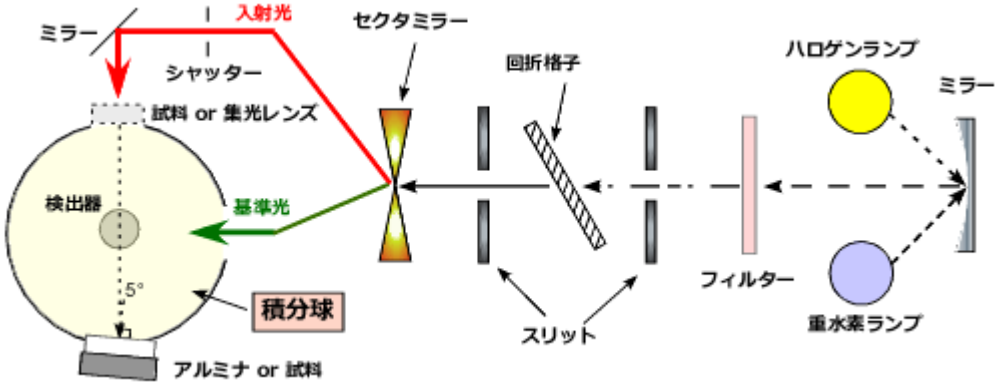

図 4.8　積分球を用いた分光光度計装置の概略図

積分球内壁の一部には光電子増倍管および PbS 光伝導セルを用いた検出器が設置されており、検出器へと到達光を電気信号へと変換する。変換された電気信号は同期整流されたのち、デジタル変換および演算処理されて各波長におけるスペクトルとして PC 上へと出力される。この際、試料を透過した光を透過率スペクトル、反射した光を反射率スペクトルと呼ぶ。

以降では、分光光度計を用いた各種光学物性の評価手法について述べる。

4.4.1　透過率測定

本項では積分球を用いた分光透過率測定による試料の光学的特性評価手法について説明する。図 4.9 に積分球を用いた透過率測定の概略図を示す。透過率測定は、試料を積分球の光入射面側に設置した状態で行う。分光された光が測定試料へと入射した場合、一部の光は試料によって反射もしくは吸収され、それ以外の光は試料を透過して積分球内部へと到達する。積分球の内壁には高い光散乱性を有する硫酸バリウム粒子がコーティングされており、積分球壁面へと到達した光は散乱の影響を受ける。散乱された光は他の壁面においても再度散乱の影響を受け、最終的には積分球下部に設置された検出器へと到達する。検出された光強度は基準光の光強度と比較され、試料の透過率が導出される。

通常の透過率測定では積分球の試料対面側には光散乱性の高いアルミナブロックが設置されており、試料からの直達光を積分球内部へと封じ込める役割を果たしている。このアルミナブロックは取り外しが可能となっている。アルミナブロックの取り外しを行った場合、試料を透過した光のうち、散乱の影響を受けていない直達光が積分球外部へと放出される。そのため、試料における散乱透過光のみを測定することが可能となる。本研究では、この散乱成分のみの透過率を散乱透過率 T_{DIFF} とし、アルミナブロックを用いることによって得られる全透過率 T_{ALL} と併せて測定を行った。

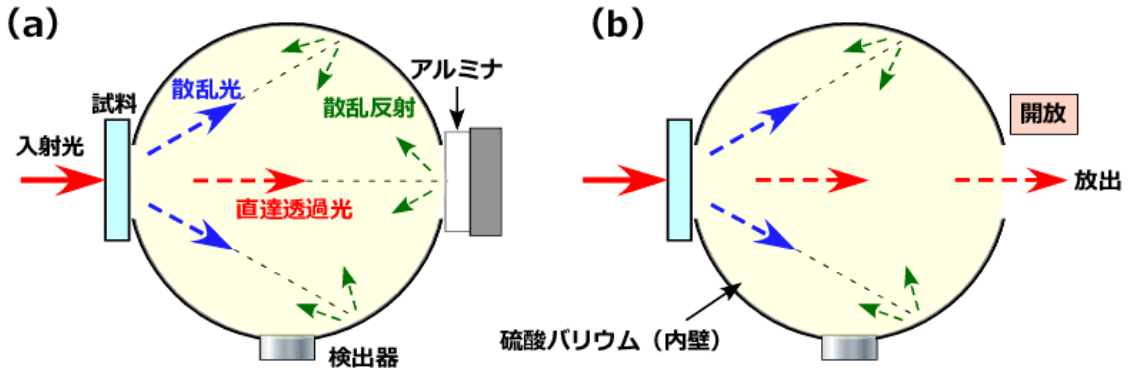

図 4.9 積分球を用いた（a）全透過率測定、および（b）散乱透過率測定の概略図

(1) 光の干渉を用いた薄膜試料の屈折率および膜厚の導出

図 3.2 に示したように、TCO 等の薄膜試料を透過した光の透過率スペクトルには干渉が存在する。この薄膜試料における光の干渉を利用して試料の屈折率および膜厚を導出することが可能である。なお、ここでの透過率スペクトルとは試料を透過した全透過率の波長依存性を指す。以下でその手法について記述する。

光の干渉を用いて薄膜試料の物性を評価する場合、試料による光の吸収がなく、評価に用いる波長域において透明であることが求められる。幸い、本研究で使用する TCO 膜は可視光領域において透明であり、この条件に当てはまる。光学干渉を用いた薄膜試料における各物性値の導出には干渉の極大値 T_{MAX} および極小値 T_{MIN}、そしてそれらが現れる光の波長 λ が用いられる。これらの値を用いた場合、薄膜試料の屈折率 n は次のように表される。

$$n = \frac{8n_s^2}{T_{AVE}(1+n_s)^2} + \sqrt{\frac{64n_s^2}{T_{AVE}(1+n_s)^6} - n_s} \quad (4-4)$$

ここで、T_{AVE} は、T_{MAX} と T_{MIN} の相乗平均、n_s は支持基板の屈折率である。

次に光学干渉を用いて薄膜試料の膜厚 d を導出する。いま、隣り合った T_{MAX} および T_{MIN} における光の波長を λ_{2m} および λ_{2m+1} とし、 (4-4)式にて導出した n がその波長域で一定であると仮定する場合、試料を透過した光は次の強め合いと弱め合いの条件を満たす。

$$\text{強め合い：} \quad 2nd = 2m\lambda_{2m} \quad (4-5)$$

$$\text{弱め合い：} \quad 2nd = (2m+1)\lambda_{2m+1} \quad (4-6)$$

これらの 2 式より、m を消去すると次式となる。

$$nd = \frac{\lambda_{2m} \times \lambda_{2m+1}}{4(\lambda_{2m} - \lambda_{2m+1})} \quad (4-7)$$

このとき、(4-7)式における *nd* は光学膜厚とよばれ、光に対する屈折率 *n* の物質内での実質的な距離を表している。薄膜試料の膜厚は(4-7)式の両辺を *n* で割ることにより求められる。

$$d = \frac{1}{4n\left(\frac{1}{\lambda_{2m+1}} - \frac{1}{\lambda_{2m}}\right)} \quad (4-8)$$

また、走査電子顕微鏡測定から得られた膜厚をもとに、第 5 章では（4-8）式を用いて酸化物微粒子層における屈折率の計算を行った。

(2) 微粒子層中における構成微粒子の体積分率の導出

第 5 章において、作製した微粒子膜中における構成微粒子が占める体積分率の導出を行った。

通常、微粒子層における屈折率 n_{NP} は、微粒子の周辺が屈折率の低い溶媒（n_{med}）によって覆われているため、その構成微粒子自体の屈折率 n_{bulk} に比べて低い値をとる。また、その屈折率の値は微粒子層全体における微粒子の体積分率 x によって決定され、次の式で表すような関係が成り立つ[10,11]。

$$n_{NP} = xn_{bulk} - (1-x)n_{med} \quad (4-9)$$

本研究においては、n_{NP} に（4-8）式にて求めた値を、n_{bulk} には参照文献[12]および[13]に記載されているバルク体 ZnO およびアナターゼ TiO_2 の屈折率の値を、n_{med} には大気の屈折率 1.0 をそれぞれ用いることにより、微粒子層内部における構成微粒子の体積分率を導出した。

(3) ヘイズ率測定

薄膜 Si 系太陽電池に用いられる透明電極基板において、光閉じ込め効果による太陽電池内部での光吸収量の増加を目的として、電極基板における高い光散乱性が求められる。そのため、電極基板の光散乱性を評価することが重要となる。透明電極基板における光散乱性の指標の一つとしてヘイズ率が挙げられる。ヘイズ率は試料の全透過率および散乱透過率測定の結果より得られた $T_{ALL}(\lambda)$および $T_{DIFF}(\lambda)$から、以下の式を用いて導出される。

$$\text{Haze value } (\lambda) = \frac{T_{DIFF}\ (\lambda)}{T_{ALL}\ (\lambda)} \times 100 \quad (4-10)$$

ここで、T_{ALL} および T_{DIFF} はそれぞれ光の波長に対して依存性を示すことから、試料のヘイズ率の値に関しても波長依存性が存在する。一般的には、光の波長が短いほど光散乱性が高く、長波長の光ほど光散乱性が低い。特に太陽電池に使用される凹凸基板における光散乱性では、太陽電池における光の吸収感度の低い近赤外領域での高い光散乱性が求められる。

(4) 液浸法による透明導電基板の透過率測定

表面に大きな凹凸構造を持ち、高い光散乱性を示す透明電極基板の透過率測定には注意が必要となる。通常、試料表面の凹凸構造における光散乱性を評価する場合には積分球を用いた透過率測定が有効であるが、ある一定以上の光散乱性を示す電極基板においては、試料を透過した光の一部が試料の端面から射出されてしまうため、積分球にて検出することが困難となる。この、端面より射出された光は透過にも反射にも検出されないことから、電極内部における光の吸収としてみなされてしまい、光の散乱性が高い基板程透過率が低いと判断されてしまう。この問題を解決する手法の一つとして液浸法がある[14]。

液浸法とは、凹凸構造を有する TCO 表面に比較的屈折率の低い CH_2I_2（$n = 1.74$）等の溶液を塗布し、TCO 表面の凹凸構造を埋めることによって散乱性を低減させ、TCO 本来の透過率測定を行う手法である。なお、本研究においては、CH_2I_2 溶液が毒性を有するため、比較的安全な市販の接触液（$n = 1.74$、株式会社島津デバイス製造）を用いた。図 4.10 に、液浸法を用いた透過率測定時における試料構成を示す。図の試料構成を用いた測定手法では接触液を TCO 基板および合成石英基板で挟み込むことによって、接触液が外部へと付着することを防ぎ、再現性の高い評価を可能としている。

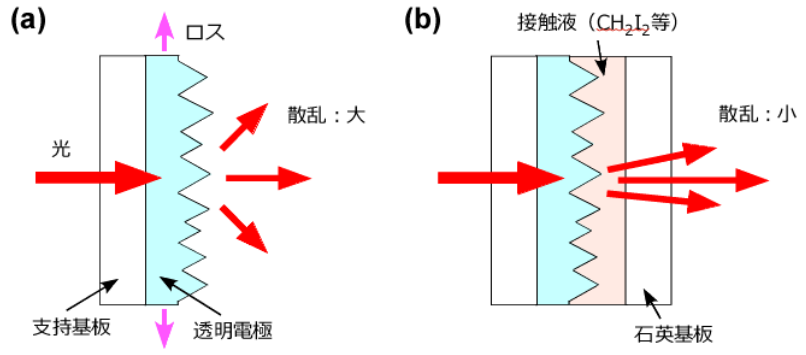

図 4.10　（a）通常の透過率測定、（b）液浸法による透過率測定

4.4.2　反射率測定

試料界面における光の反射ロスを評価するために、試料の反射率測定を行った。積分球を用いた試料の反射率測定では、測定試料を積分球の光入射側とは反対面側に設置して行った。この際、試料は入射光に対して 5 [°]傾いた状態で積分球にセットされている。そのため、試料に入射した光は入射光に対して 10 [°]傾いて反射され、積分球内壁へと到達した後、検出器にて検出される。試料の反射率を求める際にはアルミナブロックにおける反射率を 100 [%]とし、その相対反射率の値として導出を行った。

4.4.3　太陽電池構造の反射率測定

太陽電池構造における反射率測定は太陽電池における光閉じ込め効果を評価する際において非常に重要となる。太陽電池の反射率測定時における基本的な装置構成は、通常の反射率測定時とほぼ同様のものが用いられる。しかし、本研究において作製した a-Si:H 太陽電池の電極サイズは 4 mmϕと小さいため、試料への光照射の際、シャッターおよび集光レンズを用いることによる入射光の絞り込みを行った。なお、レンズ等による絞り込みを行った光の径は 3 mmϕとした。絞り込んだ光を太陽電池の TCO 基板側から金属電極形成部へと照射し、太陽電池構造における反射率の測定を行った。

4.5　走査電子顕微鏡測定

本研究では、作製した試料の表面形状を評価するため、走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy: SEM、S-4800 日立製作所）を用いた表面形状測定を行った。SEM の装置構成は、電子線を試料に射出するための電子銃、射出された電子線の太さを調節するレンズ、電子線を試料上にて走査するための走査コイル、電子線の焦点を合わせる対物レンズ、および試料から放出された二次電子を検出する検出器からなる。また、装置内部は真空ポンプによって 10^{-8} [Pa]程度の圧力に保たれている。以下で SEM の簡単な原理を説明する。

物質に電子線束が照射された場合、物質より二次電子や X 線等が発生することが知られている。SEM とは、走査コイルを用いて試料表面に電子線束を二次元的に照射し、光電子増倍管を含む制に帯電させた二次電子検出器を用いて試料表面から発生した二次電子を取り込み、増幅し、検出された二次電子量を濃淡のコントラストとしてディスプレイ上へと表示することによって試料の表面形状を評価することができる装置を指す。

次に、試料表面から検出される二次電子量に濃淡が現れる理由について説明する。図 4.11 は試料表面に形成された凹凸構造上へと電子線を照射した場合おける、試料表面から離脱する二次電子の挙動を示している。試料表面へと電子線を照射した場合、電子線は一度試料内部へと取り込まれ、試料内部において電子密度の高い領域が発生する。その際、一部の電子は試料表面から放出され、二次電子となる。この時、試料内部において電子密度が高い領域が試料表面に近いほど、放出される二次電子の量は増加する。そのため、試料凸部に入射

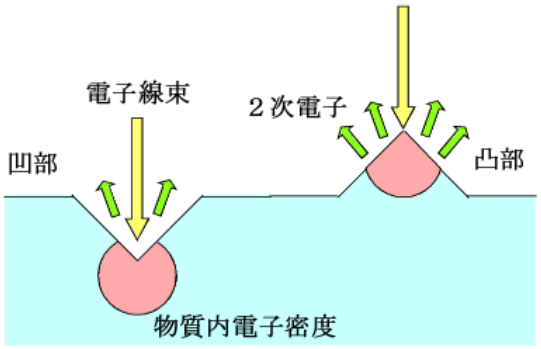

図 4.11　凹凸構造が形成された試料上への電子線照射

した電子線が形成するこう電子密度領域は試料凹部に形成された領域に比べて試料表面に近く、より多くの二次電子を放出する。よって、SEM 測定時において試料凸部は二次電子量が多いために明るく表示され、逆に凹部は暗く表示される。この試料における凹部と凸部においてコントラストが異なる現象をエッジ効果という。

SEM による試料の表面形状測定時において、試料を電子線即の照射方向に対して傾けることにより、斜めの方向から観察した場合における試料の表面形状を評価することが可能となる。この手法は、特に試料表面に凹凸構造が形成されている場合においてその凹凸構造の形状を知りたい場合に有効となる。本研究においても試料表面に形成された凹凸構造の評価を行うため、一部の試料に関しては、電子線の入射角度に対して 60 [°]傾けて測定を行った。

また、第 6 章では、一部の酸化物微粒子試料における平均粒径の評価においても表面 SEM 測定を用い、無作為に抽出した 100 個の粒子の直径から、酸化物微粒子層を構成する微粒子の平均粒径およびその標準偏差を求めた。

4.6　原子間力顕微鏡測定

原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy: AFM、SPA400、島津製作所）は、走査型プローブ顕微鏡の一種であり、試料および微細な短針の原子間に働く力を検出することにより、微小な領域における試料表面形状の評価を行う。本研究においては、透明導電基板表面に形成された凹凸構造の粗さを評価するために AFM 測定を用いた。図 4.12 に AFM 装置の概略図を示す。AFM では、カンチレバーと呼ばれるチップの先端に取り付けられている微小な短針を用いて試料表面をなぞり、試料を動かした際に生じる端子の微細な動きから試料表面に形成された凹凸形状を評価する。測定時、カンチレバーの先端には半導体レーザーが照射されており、その反射光はカンチレバー上部に設置されているミラーを介してフォトダイオードの中央部へと照射される。フォトダイオードは 4 分割されており、短針の揺れに起

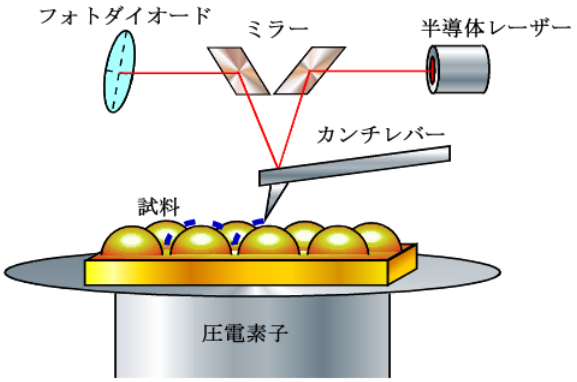

図 4.12　原子間力顕微鏡による表面形状評価の概略図

因したレーザー光のわずかなずれを感知することができる。このカンチレバー上に照射されたレーザー反射光を用いて試料の表面形状を評価する手法は光てこ方式と呼ばれる。また、試料は圧電素子を内蔵したテーブルの上にセットされており、圧電素子に電圧をかけることによって試料を上下左右に微動させることが可能である。短針を試料表面に近づけた時、短針および試料表面の原子との間には原子間力が生じる。そのため、短針は原子間力により試料表面へと引き寄せられ、カンチレバーにゆがみが生じる。その結果、カンチレバー上へと照射していたレーザー光の反射角度が変わるため、4 分割されたフォトダイオード上にて光起電力の差が発生する。AFM による試料の表面形状測定では、この起電力の差がなくなるよう圧電素子を上下させ、そのうえで横方向のスキャンを行う。この手法を零位法と呼ぶ。この際に生じる圧電素子の制御信号を基に試料の表面形状は評価される。

本研究では、AFM を用いて試料の表面形状を測定し、形成されている表面形状の平均二乗粗さ（Root Mean Square: RMS）を導出した。試料の RMS 値は AFM 測定によるデータから次の式を用いて求められる。

$$\mathrm{RMS} = \sqrt{\frac{1}{l}\int_0^l f^2(x)dx} \qquad (4-11)$$

4.7　ホール効果測定

作製した TCO 基板の電気的特性を評価するためにホール効果測定を行った。本測定に使用したホール効果装置（Resitest8300、東陽テクニカ）では、まず各電極間における抵抗値を測定し、その結果から Van der Pauw 法を用いて試料の抵抗率を求める。その後、試料に DC 磁場を印加した状態でホール効果測定を行い、試料のキャリアタイプ、キャリア密度および

ホール移動度の値の導出を行う。以下で、Van der Pauw 法による抵抗率測定、およびホール効果測定の原理について述べる。

4.7.1　Van der Pauw 法による抵抗率測定[15]

Van der Pauw 法を用いた抵抗率測定では試料上に 4 つの端子を設置する 4 端子測定が行われる。図 4.13 に Van der Pauw 測定に用いられる理想的な試料形状の模式図を示す。それぞれの電極を左上より反時計回りに A、B、C、D としたとき、電極 AB 間に電流 I_{AB} を流した場合、電極 CD 間には電圧 V_{CD} が発生する。また、同じく電極 BC 間の電流 I_{BC} に対しては電極 DA 間において電圧 V_{DA} が得られる。いま、それぞれの電極間における抵抗値 $R_{AB,CD}$ および $R_{BC,DA}$ を以下の式を用いて表すとする。

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (4-12)$$

$$R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}} \quad (4-13)$$

この 2 式から Van der Pauw 法を用いて試料の抵抗率ρ を求めると、

$$\rho = \frac{\pi t}{2\ln 2}\left(R_{AB,CD} + R_{BC,DA}\right) \times f\left(R_{AB,CD}/R_{BC,DA}\right) \quad (4-14)$$

となる。ここで、t は試料の膜厚、f は $R_{AB,CD}$ / $R_{BC,DA}$ の関数で試料形状により生じる補正項である。いま、$R_{AB,CD}$ / $R_{BC,DA}$ < 10 であるとき、関数 f は次の近似式で表される。

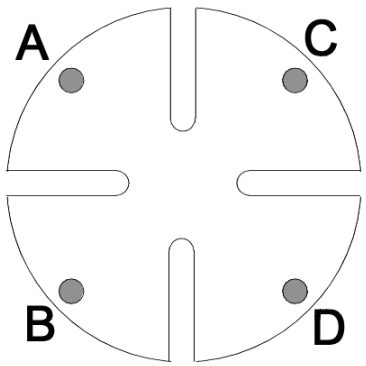

図 4.13 van der Pauw 測定に用いられる理想的な試料形状

$$f = 1 - 0.3466\left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}\right) - 0.0924\left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}\right)^{-2} \quad (4-15)$$

Van der Pauw 法における理想的な試料形状は図 4.13 に準ずるものであることが望ましいが、正方形にカットされた試料の四隅に試料に比べて小さなオーミック電極を設けた形状であっても信頼性の高い測定が可能である。本研究においても、10 [mm] 角にカットされた試料の四隅に真空蒸着法を用いて Al 電極を形成し、抵抗率の評価を行った。

また、薄膜 Si 系太陽電池の電極基板として TCO 膜を形成する場合、膜の抵抗率と同等以上に膜自体の抵抗値の値が重要となる。この、膜自体の抵抗率はシート抵抗 R_{sheet} と呼ばれ、抵抗率および TCO の膜厚の関数として以下の式で表される。

$$R_{sheet} = \frac{\rho}{t} \quad (4-16)$$

（4-15）式におけるシート抵抗の単位は計算上[Ω]となるが、通常の抵抗値測定の結果と区別するため、一般的には[Ω/sq] もしくは[Ω/□] として表記される。ここで、sq および□は square（四角）の略であり、実際には単位ではなく Van der Pauw 測定に用いた試料の形状を表している。なお、直列抵抗成分の増加による曲線因子の低下を抑制するため、一般的な薄膜 Si 太陽電池に用いられる TCO 膜におけるシート抵抗の値としては 10 [Ω/sq] 以下が好ましいとされる。

4.7.2　ホール効果測定[16]

ホール効果とは、磁束に直交しておかれた半導体中にキャリアの流れが存在する場合に、磁束およびキャリアの流れの両方に対して直交する方向に起電力が発生する現象のことである。図 4.14 にホール効果測定の概略図を示す。厚さ t の n 型半導体の y 軸方向に電流 I、z 軸方向に磁束密度 B を作用させた場合、ローレンツ力によって半導体中のキャリア電子は x 軸の正の方向に曲げられ、図の A 面に電子が蓄積される。その結果、A 面において B 面に対する負の空間電荷が形成され、x 軸方向に電圧 V_{H} が勇気される。この V_{H} をホール電圧と呼ぶ。ローレンツ力は電子の速度を v とすると、キャリア電子に対して x 軸の正の方向に evB の力をおよぼす。一方、発生したホール電圧からも電子は力を受け、x 軸負の方向に空間電荷電界 F_{H} より eF_{H} の力を受ける。この空間電荷電界から受ける力と、ローレンツ力の力が釣り合ったとき、電子に加わる力は定常状態となる。そのため、定常状態において次の関係式が成り立つ。

$$eF_H - evB = 0 \quad (4-17)$$

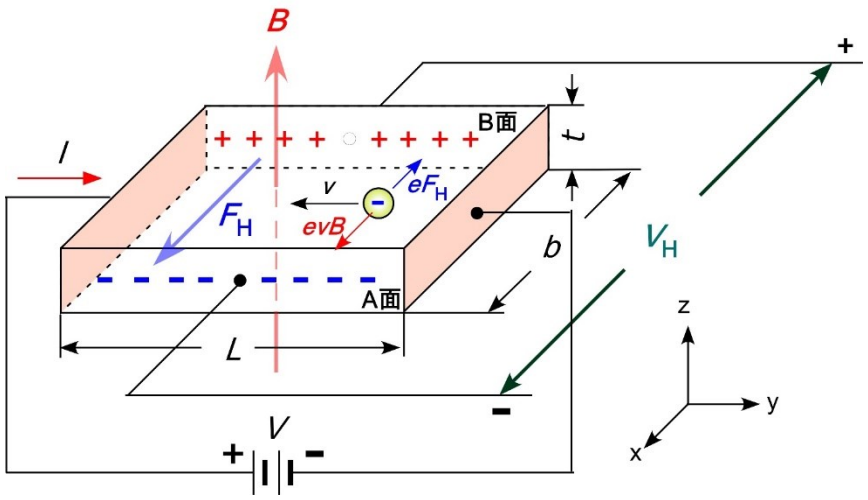

図 4.14　ホール効果の概略図

いま、*y* 軸方向の電流 *I* は *I* = *envbd* で表さられる。また、$F_H = -V_H / b$ の関係を用いると、V_H は次の式を用いて表される。

$$V_H = R_H \frac{IB}{t} \quad (4-18)$$

ここで、R_H はホール係数と呼ばれ、

$$R_H = -\frac{1}{en} \quad (4-19)$$

である。ここで、*I* および *B* は既知の値であり、断面 SEM や透過率スペクトル測定等の他の測定手法において試料の膜厚が判明している場合、磁場印加時における試料の電圧差を計測することによって試料のキャリア密度を導出することが可能である。なお、半導体が p 型の場合には、キャリアは正孔であり、同じく A 面に正の電荷が蓄積される。その結果、n 型半導体の場合とは逆に A 面が B 面に対して正の空間電荷が形成されるこるため、ホール電圧の極性は電子の場合とは逆となる。よって、ホール効果測定時においては、ホール電圧の極性を調べることにより、試料のキャリアタイプを判別することが可能である。

（3-1）式でも述べたように、試料の導電率はキャリア密度と移動度の積によって求められる。導電率は抵抗率の逆数である。いま、Van der Pauw およびホール効果測定によって試料のキャリア密度および抵抗率が求められている場合、それらの値から間接的に試料のキ

ャリア移動度を導出することができる。キャリアの移動度は、ホール係数および抵抗率を用いて以下の式で表すことができる。

$$\mu_h = \frac{R_H}{\rho} \quad (4-20)$$

ここで、μ_h はホール移動度と呼ばれ、ホール効果測定および抵抗率測定の結果から間接的に導出されたキャリア移動度の値であり、直接キャリアの移動度を導出する他の測定手法と区別するために用いられる。

4.8　X 線回折

4.8.1　X 線の回折

本研究において光学層および TCO 膜の結晶構造を評価するために X 線回折（X-ray diffraction: XRD）法を用いた。XRD 法とは、X 線を試料に入射させた際、その反射 X 線が物質に特有な回折パターンを有していることを利用した構造解析手法である。この XRD 法により得られた回折パターンは物質の結晶構造に対して固有のものであり、データベース化もされていることから、物質の結晶構造を同定するために非常によく用いられている。以下で XRD 法に関して簡潔に説明する。

物質内において原子が結晶構造をとって規則的に整列している場合、構造原子によって無数の平行な面が形成される。この原資によって形成される面を結晶面という。結晶面にはいくつもの種類が存在するが、その面間隔 d は一般的に Å（オングストローム：0.1 [nm]）単位であるといわれている。これは X 線の波長と同程度のオーダーである。そのため、物質の結晶面は入射してきた X 線に対して回折格子の役割を果たすことになり、その反射 X 線は入射方向とは異なる角度に回折線を表す。この回折が現れる角度は、物質を構成する結晶面の面間隔によって異なる。物質の面間隔は構成している原子および結晶面の種類により決定されるため、この回折線を評価することにより物質を構成する原子および結晶面を評価することが可能となる。X 線回折が生じる原理は以下のように説明される。

X 線が試料の結晶面に照射された場合、X 線は図 4.15 に示したように物質表面を構成する結晶面上の原子によって反射の影響を受ける。また、入射した X 線は面間隔 d を隔てて存在する次の結晶面においても同様に反射され、それ以降の結晶面に関しても同様に反射が生じる。この際、それぞれの反射 X 線には光路差 $2d\sin\theta$が生じている。この光路差が、入射 X 線の波長の整数倍 m である時、反射 X 線は以下の関係式を満して強め合い、X 線回折が生じる。

$$m\lambda = 2d\sin\theta \quad (4-21)$$

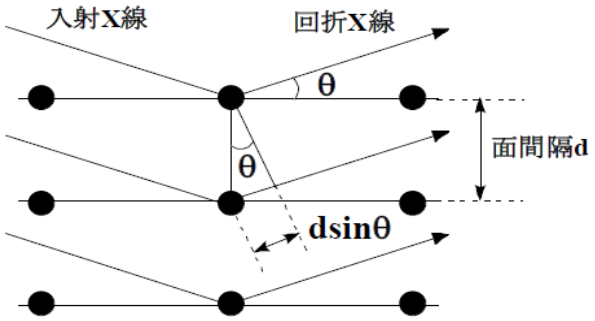

図 4.1　結晶面においてブラッグの条件を満たした X 線の回折

この関係をブラッグの回折条件と呼ぶ。(4-20) 式より、物質を構成する結晶面の面間隔が異なる場合、異なる角度において X 線回折が現れることが分かる。そのため、回折が発生する角度より、その結晶構造および結晶面の配向性を評価することが可能となる。

4.8.2　結晶子サイズの導出

測定試料が単結晶物質でない場合、その回折線は測定試料中の結晶子の大きさや不均一性、積層の不整によって散乱され、その回折ピークはブロードなものとなる。このとき、回折ピークの広がりが結晶子の大きさだけに依存しており、またその結晶子の大きさが均一であると仮定した場合、その結晶子の大きさ D は回折ピークの半値幅 β [rad] を用いて次の式で表される[17]。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (4-22)$$

ここで、λ は X 線の波長、θ は回折角、K は形状因子と呼ばれる定数である。通常 K の値としては 0.9 が用いられる。(4-21) 式より、XRD 測定により得られた回折ピークの半値幅とその角度を用いて、その回折を引き起こした結晶面を有する結晶子の平均的なサイズを算出することが可能となる。

4.8.3　X 線回折装置

X 線回折測定には株式会社リガク製 X 回折測定装置 SmartLab を用いた。図 4.16 に本研究で使用した X 線回折装置の概略図を示す[18]。本装置の構成は、X 線源、各種光学素子、試料台、および検出器からなる。X 線源より照射された X 線は光学素子を通過した後試料表面へと照射され、検出器がある方向に向けて反射された X 線のみが再度光学素子を通過した後、検出器へと到達する。また、X 線源および検出器は試料を中心軸とした円上を移動するため、各角度における試料の X 線パターンの測定を行うことが可能である。試料台は

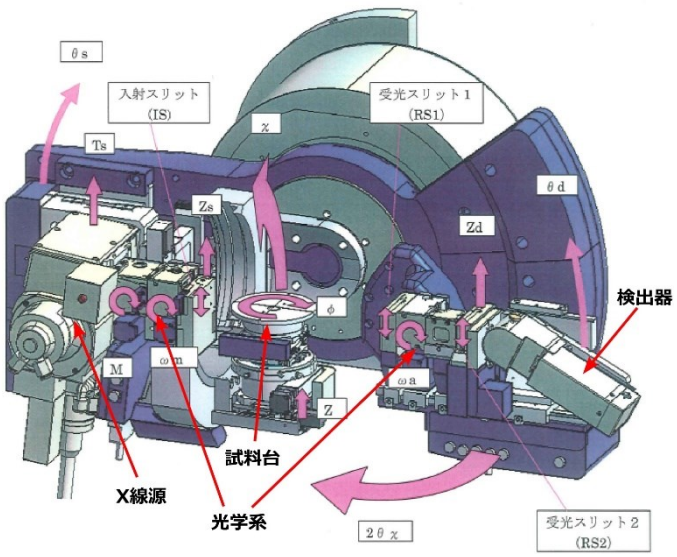

図 4.16　X 線回折装置 SmartLab の概略図

コンピューター制御による高さ方向および傾きの自動補正が測定条件設定時においてに行われており、試料の高さの違いに起因した測定誤差の低減が図られている。

本研究における試料の測定手法としては集中法を用いており、X 線源および検出器を、試料台を中心軸として同時に移動させることで測定を行った。また、検出器には一次元検出器（D/teX）が使用されており、高速高感度測定による試料の結晶構造評価を行った。X 線波長、管電圧、および管電流にはそれぞれには Cu の Kα1 線（0.1541 [nm]）、45 [kV]、および 200 [mA] が用いられており、20-80 [°]の角度の範囲にて試料に対する X 線の照射を行った。

4.9　太陽電池の発電特性評価

作製した太陽電池の発電特性評価を行うため、ソーラーシミュレーターを用いた光照射時における電流電圧測定、および各波長における量子効率測定を行った。以下で、それぞれの評価手法について簡潔に述べる。

4.9.1　ソーラーシミュレーターによる光照射時における電流電圧特性評価

疑似太陽光を用いて、作製した太陽電池の光照射時における電流電圧特性の評価を行った。太陽電池の電流電圧特性については第 2 章にて述べたため、詳しい説明は省略し、本節では測定条件についてのみ述べる。

本研究では、評価に用いる疑似太陽光として、Xe を光源としたソーラーシミュレーター（YSS-50A、山下電装株式会社）を用いた。光照射時における太陽電池の電流電圧は、プログラミングソフト LabVIEW により構築された自動計測プログラムを用いて、コンピュータ

一制御下にて測定を行った。このとき、太陽電池に印加する電圧源および光照射によって発生した電流の測定装置として ADVANTEST 製の DC Voltage Current Source/Monitor（R6243）を用いた。本研究における太陽電池の電極面積は 4 mmϕとし、標準条件下（AM-1.5、100 [mW/cm^2]、25 [°C] ）において太陽電池の電流電圧特性を評価した。

4.9.2　太陽電池の量子効率測定[19]

太陽電池の発電特性を評価する際、ある波長の光に対してどれだけの吸収感度があるかを知ることは、太陽電池の高効率化の観点から非常に重要である。一般的に、一定のパワーの単波長光に対し、発電して得られた電流の割合を分光感度と呼ぶ。一方、照射した光子（フォトン）数に対する、発電して得られたキャリア数の割合を量子効率と呼ぶ。分光感度 $SR(\lambda)$は以下の式にて求められる。

$$SR(\lambda) = \frac{I_{SC}(\lambda)}{P(\lambda)} \quad (4-23)$$

ここで、$I_{SC}(\lambda)$は単波長照射時に得られ短絡電流密度、$P(\lambda)$は照射した波長におけるフォトンエネルギーを示す。また、量子効率の値は分光感度を換算することにより求めることが可能であり、次の式にて表される。

$$Q_{OUT} = \frac{hc}{q\lambda} \times SR(\lambda) \times 100 \quad (4-24)$$

ここで、h はプランク定数、c は真空中における光の速さ、q は電気素量をそれぞれ示す。基本的には、入射したフォトン 1 つに対して電子・正孔対が一つ生成されるため、量子効率では励起したキャリア数に対する回収したキャリア数を表す。なお、(4-23）式にて導出される量子効率の値は、太陽電池の反射による光学ロスを考慮しておらず、外部量子効率と呼ばれる。そのため、照射したフォトン数と太陽電池内部へと入射したフォトン数が異なり、光によって生成したキャリアのうち、どの程度が回収できているのかという情報を得ることができない。そこで、入射光から表面反射分を差し引いて求めた量子効率を新たに内部量子効率として定義する。内部量子効率は太陽電池表面における各波長における反射率を $R(\lambda)$としたとき、以下の式で表される。

$$Q_{IN} = \frac{Q_{OUT}(\lambda)}{\{1 - R(\lambda)\}} \quad (4-25)$$

通常、光の吸収感度の違いより、短波長領域の光は吸収されやすく、長波長領域の光は吸収されにくい。短波長の光は、太陽電池の比較的浅い領域においてキャリアを励起させるため、p/i 界面における再結合の影響を受けやすい。一方、長波長の光では、その吸収係数の低さから、太陽電池内部においてキャリアを励起させるために長い移動距離を必要とする。そのため、電極表面に形成された凹凸構造における光閉じ込め効果の影響を大きく受ける。よって、光閉じ込め効果の評価を行う場合では、太陽電池表面における反射率および長波長領域における量子効率の値が着目される。本研究においても、作製した TCO 基板上に形成された太陽電池内部における光閉じ込め効果を評価するため、量子効率測定装置（SRM-006、英弘精機）による量子効率測定を行った。

参照文献

[1] 粉体工学の基礎編集委員会（編）：粉体工学の基礎、pp.241-278、日刊工業新聞　(1992).
[2] 小島啓安（著）：現場のスパッタリング薄膜 Q&A、日刊工業新聞 (2012)
[3] 小長井誠（編著）：薄膜太陽電池の基礎と応用、pp.63-109、オーム社　(2001).
[4] Y. Mishima, *Jpn. J. Appl. Phys*., **22**, L46 (1983).
[5] T. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 678 (1983).
[6] H. Matsumura, *J. Non-Cryst. Solids*, **97/98**, 1379 (1987).
[7] W. E. Spear, P. G. LeComber, *Solid State Commun*., **17** 1193 (1975).
[8] S. Y. Myong, S. S. Kim, K. S. Lim, J. Appl. Phys., **95**, 1525-1530 (2004).
[9] V-670 型分光光度計―取扱説明書―、日本分光 (2010).
[10] K. C. Krogman, T. Druffel and M. K. Sunkara, Nanotechnology 16 (2005) S338-S343.
[11] P. Tao, Y. Li, A. Rungta, A. Viswanath, J. Gao, B. C. Benicewicz, R. W. Siegel and L. S. Schadler, J. Mater. Chem. 21(2011) 18623-18629.
[12] M. Bass, *Handbook of Optics, Vol. 2*. (McGraw-Hill 1994)
[13] S. Tanemura, L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, A. Terai and N. N. Gabain, Appl. Surf. Sci. 212-213 (2003) 654-660.
[14] M. Mizuhashi, Y. Gotho, K. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., 27, 2053-2061 (1988).
[15] 日本学術振興会　透明酸化物光・電子材料第 166 委員会（編）：透明導電膜の技術、pp.320-321、オーム社　(2008).
[16] 高橋清（著）：半導体工学、pp.240-246、森北出版 (1999).
[17] V. D. Cullity: Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA (1978).
[18] 出典：制御 PC 装置内部資料　“SmartLab axis motion”.
[19] 小長井誠（編著）：薄膜太陽電池の基礎と応用、pp.43-46、オーム社　(2001).

第 5 章　酸化物微粒子を用いた平坦かつ光散乱性を有する透明電極基板の作製および評価

はじめに

高い光の散乱特性を有する急峻な凹凸構造を持った電極上に Si 薄膜を製膜した場合、その内部において図 5.1 の TEM 画像に示すような欠陥が多く存在する領域が形成されることが知られている [1-4]。図中では、急峻な凹凸構造上に製膜された Si 薄膜内部において多量の欠陥の存在を示す白いラインを確認することができる。この Si 薄膜内部における欠陥領域は、Si 原子の供給不足や μc-Si:H の結晶界面に形成される粒界の生成などにより形成され、主に Si 薄膜の成長面同士が衝突しやすい凹凸構造の凹部上において形成される。特に、開放角が 120 [°] 以下の V 字型の凹部構造を有する急峻な凹凸構造上においてこの粒界の粒界の発生が顕著となる [2]。Si 薄膜内部において多量の欠陥が存在した場合、光照射により生じたキャリアがその欠陥を介して再結合し、太陽電池における V_{OC} および FF の値が大きく低下することが知られている [1-5]。

この欠陥領域を介したキャリア再結合損失の低減を図るため、本研究では平坦かつ光散乱性を有する TCO 基板の作製を行い、太陽電池の高性能化を試みた。図 5.2 に本研究で作製を目指す平坦光散乱 TCO 基板の基本構造を示す。本研究では酸化物微粒子の持つ光散乱性に着目し、TCO 膜とガラス基板との間に光散乱層として酸化物微粒子の層の形成を行う。TCO 基板に入射した光をこの微粒子光散乱層によって散乱させることにより、電極表面に急峻な凹凸構造を形成することなく、太陽電池内部における光閉じ込め効果を向上可能であると考えた。以下では、まず酸化物微粒子の持つ光散乱性について述べる。

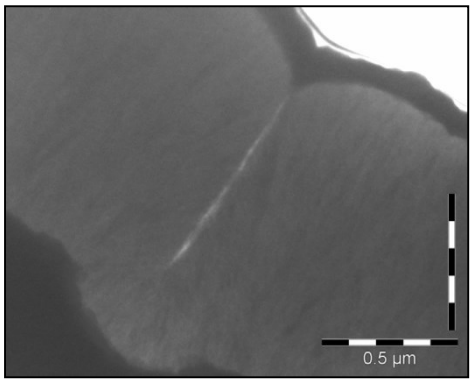

図 5.1 急峻な凹凸上に製膜された μc-Si:H 薄膜内における欠陥領域の形成[1]

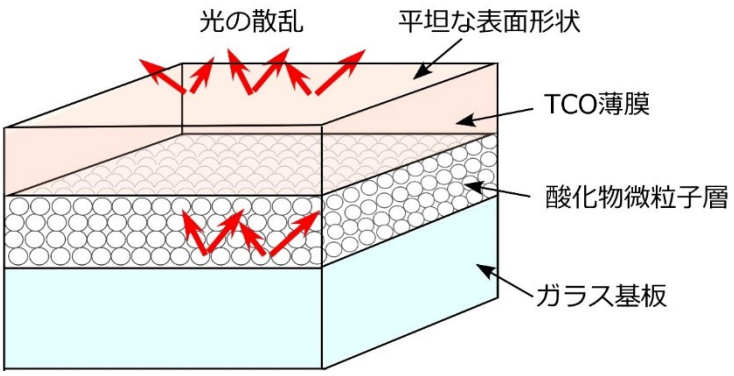

図 5.2 平坦光散乱 TCO 基板の基本構造

5.1　酸化物微粒子の光散乱特性

本研究では、可能な限り TCO 基板表面に凹凸構造を形成することなく光の散乱を行うために、初期粒径が 100 [nm] 以下の酸化物微粒子を光の散乱層として使用した。このサイズ領域の粒径における可視光以降の光に対する散乱では、3.4.2 において説明したミー散乱の定理が成り立たず、レイリー散乱の定理が当てはまる。レイリー散乱における散乱断面積 σ_{Ray} は粒子の直径を a とおくと以下の式により定義される[6,7]。

$$\sigma_{Ray} = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2\pi n_{med}}{\lambda}\right)^4 a^6 \left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right)^2 \quad (5-1)$$

ここで、λ は散乱される光の波長、n_{med} は粒子の周りに存在する溶媒の屈折率、$m = n_{\mathrm{NP}}/n_{\mathrm{med}}$ は粒子の屈折率 n_{NP} と n_{med} の比である。(5-1) 式より、レイリー散乱による光の散乱性は粒子の粒径および光の波長に大きく影響を受けていることが分かる。そのため、粒径が大きいほど、また光の波長が短いほど粒子から受ける光の散乱性は大きくなる。

しかし、粒径が 100 [nm] 以下の粒子における光の散乱性は、ミー散乱が適用される粒径のものに比べて非常に低い。そのため、本研究では酸化物微粒子を単一粒子としてではなく、堆積層としてガラス基板上へと形成することにより、高い光散乱性の実現を試みた。

5.2　微粒子積層透明電極基板の作製手順

試料の作製手順について説明する。図 5.3 に本研究における微粒子積層 TCO 基板の基本的な作製行程を示す。まず始めに、ガラス基板表面へと微粒子の塗布を行うべく、微粒子分散溶媒の作製を行う。本研究における光散乱微粒子には初期粒径約 30 [nm] の住友大阪セメント製のナノ結晶 ZnO 微粒子（以下、NP-ZnO）を用いた。分散溶媒を構成する分散媒および分散剤にはそれぞれ 2-ブタノールおよびアセチルアセトンを用い、分散溶媒中におけ

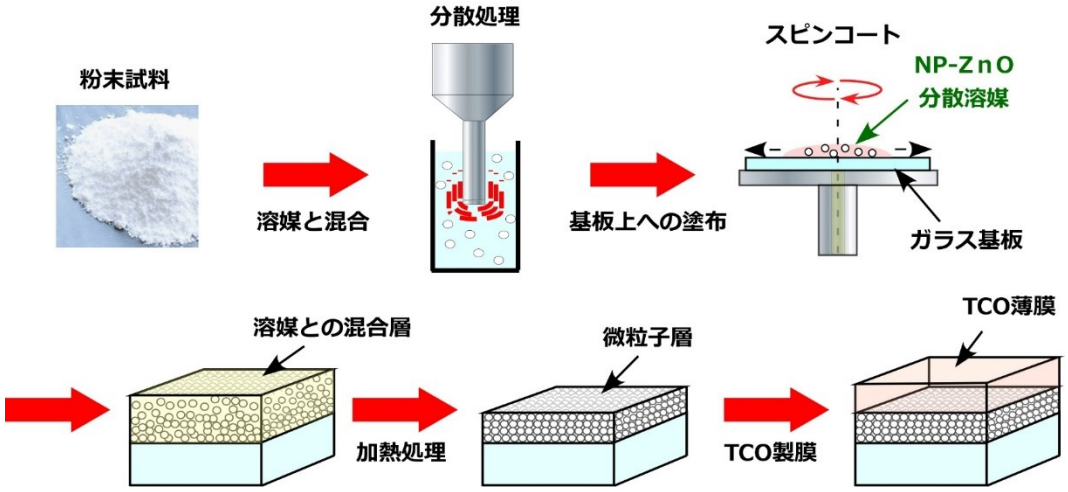

図 5.3　微粒子積層 TCO 基板の基本的な作製行程

る NP-ZnO、2-ブタノール、およびアセチルアセトンの質量比が 33：65：2 となるように混合させた。その後、超音波破砕機を用いて 350 [W]、1 時間の超音波処理を行い、NP-ZnO 分散溶媒を作製する。作製した NP-ZnO 分散溶媒を用いて、ガラス基板上に光散乱層の形成を行う。NP-ZnO 分散溶液の塗布手法にはスピンコーティング法を用いた。ガラス基板上へ NP-ZnO 分散溶媒を滴下した後、基板を高速で回転させることにより NP-ZnO の塗布を行う。この際、基板のスピンコーティング速度を変えることによって膜厚の異なる微粒子層を形成することが可能となる。微粒子の塗布後、70 [°C] に保たれた恒温乾燥機中において 10 分間の加熱処理を行い、分散媒および分散剤の除去を行う。その後、450 [°C] 以上に加熱された電気炉内において 1 時間の焼成処理を行うことにより、粒子同士をネッキングさせることにより NP-ZnO 層の強度向上を行う[8,9]。作製した NP-ZnO 層上へは、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて AZO 薄膜の製膜を行う。なお、AZO 薄膜の製膜は表 4.1(1)の条件を用いて行った。

5.3　酸化亜鉛微粒子層の基本物性評価

光散乱微粒子層を用いて平坦光散乱 TCO 基板を作製する場合、微粒子層自体の各物性値の変化が電極基板の特性に大きく影響を与えることが予測できる。本節では、NP-ZnO 層形成行程において、スピンコーティング速度および焼成温度を変えて作製した試料の基本的な物性評価の結果についてまとめる。

5.3.1　スピンコーティング速度依存性

ガラス基板上への NP-ZnO 分散溶媒塗布時におけるスピンコーティング装置の回転速度を変えて作製した試料の各物性値を評価した。なお、試料は 1500、2000、3000、4000、6000、8000 [rpm] のスピンコーティング速度にて基板上への塗布を行い、550 [°C] の電気炉温度において 1 時間の焼成処理を施すことによって作製した。

a.　試料膜厚のスピンコーティング速度依存性の評価

断面 SEM 測定を用いて NP-ZnO 層における膜厚の変化を調べた。図 5.4 に NP-ZnO 層膜厚のスピンコーティング速度依存性を示す。図中において縦軸は NP-ZnO 層の膜厚、横軸は塗布時における基板の回転速度を表している。図より、NP-ZnO 層の膜厚は塗布時における基板の回転速度が速いほど薄くなる傾向がみられ、1500 [rpm] の回転速度では約 3800 [nm] となった NP-ZnO 層の膜厚は、回転速度 8000 [rpm] においては約 1100 [nm] にまで減少した。この変化は、基板の回転速度が上昇することによって、滴下された分散溶媒にかかる遠心力が増加し、基板上に残留する分散溶媒の量が減少したことにより生じる。

b.　表面形状および構成粒子径の評価

形成した NP-ZnO 層における表面形状および層を構成している粒子サイズを評価した。図 5.5(a) に作製された NP-ZnO 層の表面 SEM 画像を示す。SEM 画像の拡大倍率は 50k 倍とし、参考として AFM 測定により求めた試料表面の RMS 値を記載した。図より、NP-ZnO 層が小さな酸化亜鉛の粉末によって形成されており、膜を構成している NP-ZnO 粒子の粒径にはばらつきがあることが確認できる。この構成粒径のばらつきおよび粒子同士の凝集に起因した表面の凹凸の影響により、NP-ZnO 層表面の RMS 値は約 35 [nm] と比較的高い値を示した。次に、図 5.5(a) の表面 SEM 画像を用いて膜を構成する NP-ZnO 粒子の粒径を評価した。図 5.5(b) に、NP-ZnO 層における構成粒子粒径のヒストグラムを示す。図中における横軸は粒径、縦軸はその粒径を有する粒子のカウント数をそれぞれ示す。図より、NP-ZnO 層を形成する粒子の粒径は約 30 [nm] から 180 [nm] の範囲で分布していることが分かる。また、その平均粒径および標準偏差の値はそれぞれ約 67.3 [nm] および 31.9 [nm] であり、それぞれ初期粒径である約 30 [nm] と比べて大きな値を示した。この粒径の変化は、焼成処理によって隣接する NP-ZnO 粒子間おける構成イオンの交換が発生し、粒子同士が結合することで一回り大きな粒子を形成したために生じたと考えられる[8]。なお、スピンコーティング速度を変えて作製した試料における構成粒子径および表面 RMS 値の大きな変化はみられなかった。

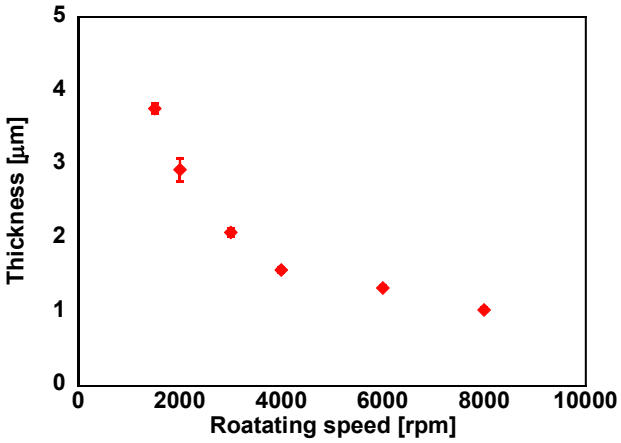

図 5.4　NP-ZnO 層膜厚におけるスピンコーティング速度依存性

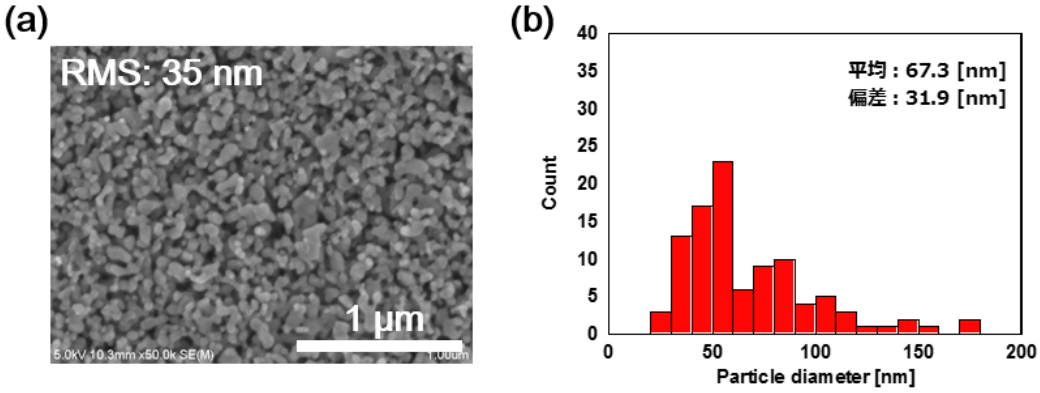

図 5.5　（a）550 [°C]にて焼成処理を行った NP-ZnO 層の表面 SEM 画像およびその RMS 値、（b）NP-ZnO 層を構成している粒子における粒径のヒストグラムとその平均粒径および標準偏差

c.　光学的特性の評価

作製した NP-ZnO 膜における各光学特性の評価を行う。

図 5.6 に膜厚約 1100 [nm]（回転塗布速度：8000 [rpm] ）の NP-ZnO 層における全透過率および散乱透過率スペクトルを示す。横軸を測定波長、縦軸を透過率とし、実線および破線によって試料の全透過率および散乱透過率の値をそれぞれ表記した。試料の透過率スペクトルより、作製した NP-ZnO 層は可視光から近赤外光領域にかけて 80 [%] 以上の高い光透過性を示し、可視光領域において光の散乱性を有していることを確認した。また、2000 [nm] 以下の波長域においては光の干渉がみられた。この光の干渉から（4-8）式を用いて試料の屈折率を求めたところ、波長 600 [nm] において 1.55 の屈折率を得た。また、（4-9）式から求めた微粒子層内部における NP-ZnO の体積分率は 0.55 であった。この結果は、微粒子層

内部において多くの空隙が存在していることを示している。また、微粒子層における光の散乱にはこの粒子間の適度な空隙が必要となる[9]。

次に、NP-ZnO 層の厚みを変えた場合における光散乱性の変化を調べた。図 5.7(a) に NP-ZnO 層形成時におけるスピンコーティング速度を 1500 [rpm] から 8000 [rpm] の範囲で変えた場合でのヘイズ率の波長依存性の推移示す。図より、作製時における分散溶媒のスピンコーティング速度が遅いほど NP-ZnO 層の可視光領域でのヘイズ率が増加していることが確認できる。なお、回転速度を変えて作製した NP-ZnO 層の RMS の値は試料の膜厚に関わらずほぼ同様の値を示した。この結果は、NP-ZnO 層における光の散乱性が試料の膜厚に大きく依存していることを示している。NP-ZnO 層の膜厚を横軸とした場合における、波長 550 [nm] での試料のヘイズ率の推移を図 5.7(b) に示す。図より、試料のヘイズ率の値が NP-ZnO 層の膜厚の増加に比例する形で向上していることが確認できる。その結果、NP-ZnO 層の波長 550 [nm] におけるヘイズ率の値は約 10 [%] から約 35 [%] へと大きく向上した。この NP-ZnO 層における膜厚の増加に伴うヘイズ率の増加は、NP-ZnO 層を構成する粒子の総数の増加に起因しており、微粒子層を透過した光が内部の粒子よって多重に散乱されたために生じたものと考えられる。この構成粒子数の増加に伴う NP-ZnO 層のヘイズ率の変化は、微粒層を TCO 基板の光散乱層として用いることにより、TCO 基板の表面粗さを変化させることなく、光を太陽電池内部へと散乱させることが可能であることを示している。

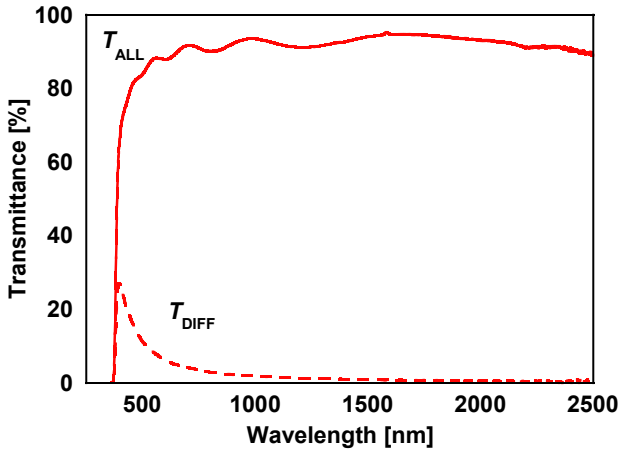

図 5.6　膜厚 1100 [nm] の NP-ZnO 層における全透過率および散乱透過率スペクトル.

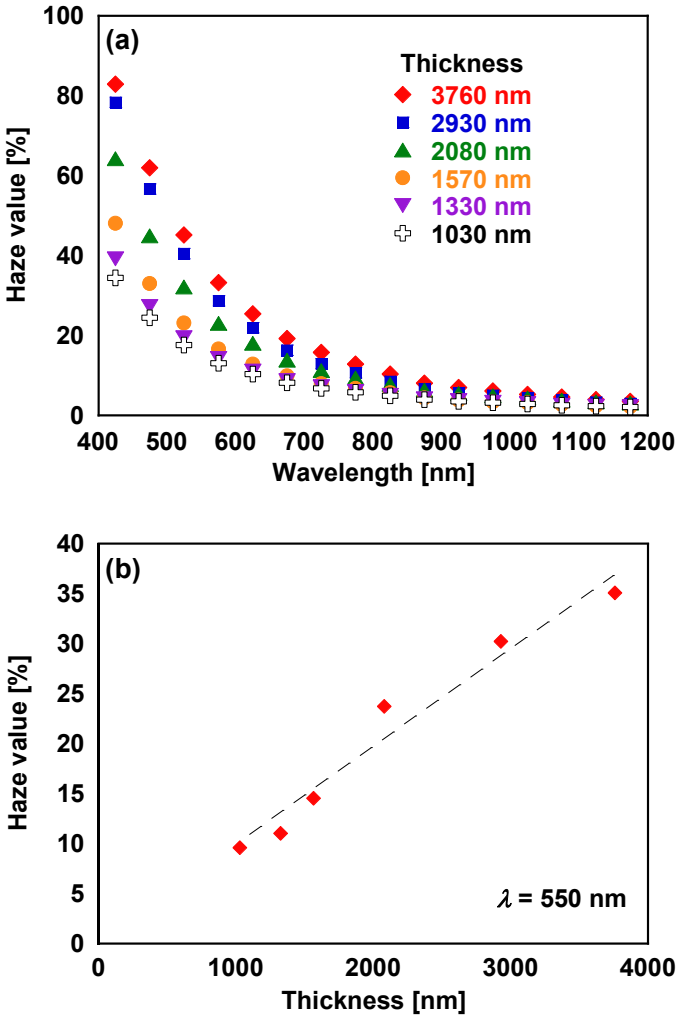

図 5.7　（a）回転塗布速度を変えて作製した NP-ZnO 層のヘイズ率スペクトルおよび（b）波長 550 [nm] におけるヘイズ率の NP-ZnO 層膜厚依存性.

5.3.2　焼成温度依存性

5.3.1 の NP-ZnO 層を構成している粒子径の評価を行った際、焼成処理による構成粒子径の増加がみられた。この結果より、NP-ZnO 層形成時における焼成温度を変えることにより、NP-ZnO 層を形成する粒子のサイズを制御可能であること考えられる。本項では NP-ZnO 層の焼成温度を 450-650 [°C] の範囲で変えた試料を作製した場合における各物性値の変化について記述する。なお、焼成温度を変えて形成する NP-ZnO 層には、5.3.1 にて紹介した膜厚約 2080 [nm] の試料を使用した。

a.　表面形状および構成粒径の評価

焼成温度が NP-ZnO 層の表面形状および構成粒子系に与える影響について調査を行った。図 5.8 にそれぞれ 450、500、550、600 および 650 [°C] の温度において 1 時間の焼成処理を施した NP-ZnO 層における表面 SEM 画像の比較を示す。また、参考として 70 [°C] の温度において 1 時間乾燥処理を行った NP-ZnO 層の表面 SEM 画像についても併せて示した。図より、70 [°C] および 450 [°C] の温度において 1 時間の加熱処理を行った試料に関しては、構成粒径に大きな変化がみられていないことがわかる。一方で、500 [°C] 以上の焼成温度にて形成した NP-ZnO 層に関しては、粒子同士のネッキングが活発になり、NP-ZnO 層を構成する粒子の粒径が大きく成長していることを確認した。

NP-ZnO 層を構成する粒子径の変化を評価した。図 5.9 に各焼成温度における NP-ZnO 層を構成する粒子径の推移を示す。図中において、横軸を焼成温度、縦軸を粒子の直径とし、ドットおよびバーラインを用いてそれぞれ平均粒径およびその標準偏差を表した。図から、ネッキングの影響により、NP-ZnO 層を構成する粒子の平均粒径が焼成温度の上昇とともに大きく増大していることが確認できる。また、平均粒径の増大に伴い、各試料における標準偏差の値も大きく増加していることが確認でき、焼成温度が大きいほど NP-ZnO 層を構成する粒子における粒径のばらつきが増加することを示した。その結果、NP-ZnO 層を構成する粒子の粒径およびその標準偏差の値（Mean ±SD）は、450 [°C] の焼成条件において 32.7 ± 10.2 [nm] であったものが、650 [°C] では 96.1 ± 42.5 [nm] にまで大きく増加した。この結果は、ある程度のばらつきがあるものの、焼成温度を変えることによって NP-ZnO 層を構成する粒子の粒径を制御可能であることを示す。

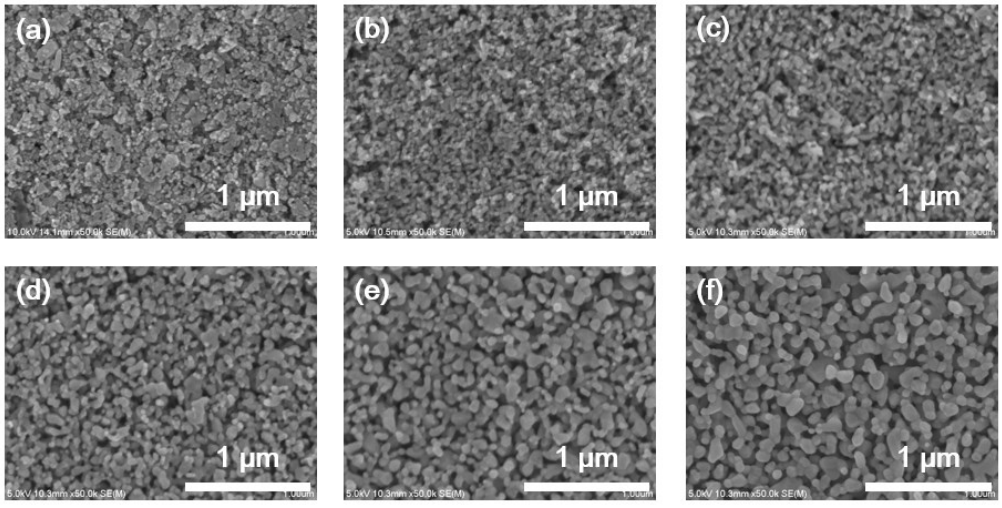

図 5.8　（a）70、（b）450、（c）500、（d）550、（e）600、および（f）650 [°C]の異なる焼成温度において 1 時間加熱処理を施した NP-ZnO 層における表面 SEM 画像の比較.

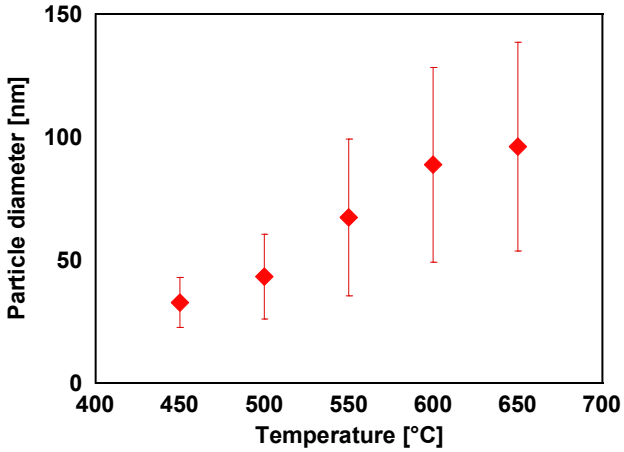

図 5.9　各焼成温度における NP-ZnO 層を構成する粒子の粒子径の推移. 図中において、平均粒径およびその標準偏差をそれぞれドットおよびバーラインを用いて表した

次に、試料の表面粗さの推移について評価を行った。図 5.10 は各焼成温度における NP-ZnO 層表面の RMS 値の推移を示す。横軸を焼成温度、縦軸を RMS とし、測定範囲 5 [μm] × 5 [μm]（256 pt × 256 pt）において測定位置を変えながら 5 回の測定を行うことにより、その平均値をよび標準偏差の値を求めた。図より、作製した NP-ZnO 層の RMS 値にはムラがあり、どの焼成条件においても約 5 [nm] 程度のばらつきがみられた。また、その平均値はもっとも構成粒径の変化の大きい焼成温度 550 [°C] を境にわずかに上昇する傾向がみられたが、おおむねどの焼成温度においても 35 [nm] 前後の値を示した。通常、膜表面を形成する凹凸構造のサイズが大きくなった場合、その表面の RMS 値は増加する傾向にある[10]。しかし、図 5.10 における RMS 値の変化は図 5.9 にて示した粒径の変化に比べて非常に小さ

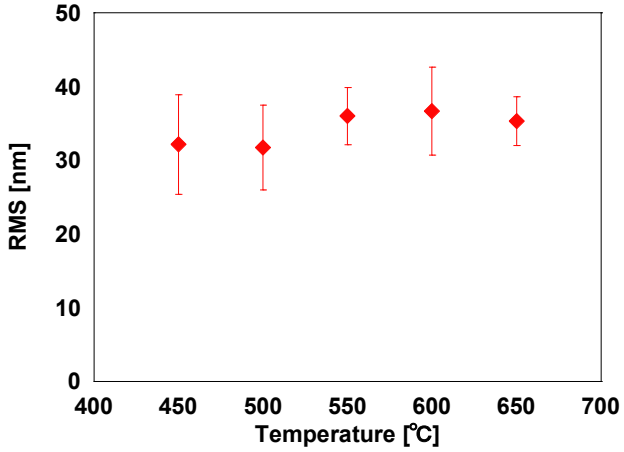

図 5.10　焼成温度を変えて作製した NP-ZnO 層表面の RMS 値

い。この変化の理由としては、作製した NP-ZnO 層の構成粒子のばらつきに要因があると考えられる。本研究で作製した NP-ZnO 層はネッキング効果を利用することによって構成粒径の増大を図っているため、層を構成する NP-ZnO にはばらつきが存在する。そのため、小さな粒子が大きな粒子の間に存在する空隙を埋めることによって、RMS 値の大幅な増加を抑制したのではないかと考えられる。この結果は、小さな粒子と大きな粒子を組み合わせることによって試料表面の RMS 値を低減可能であることを示唆する。

b.　光の散乱特性

構成粒径を変えて作製した NP-ZnO 層の光散乱特性を評価した。図 5.11(a) は各焼成温度における NP-ZnO 層のヘイズ率スペクトルの比較である。図より、焼成温度が増加するに従

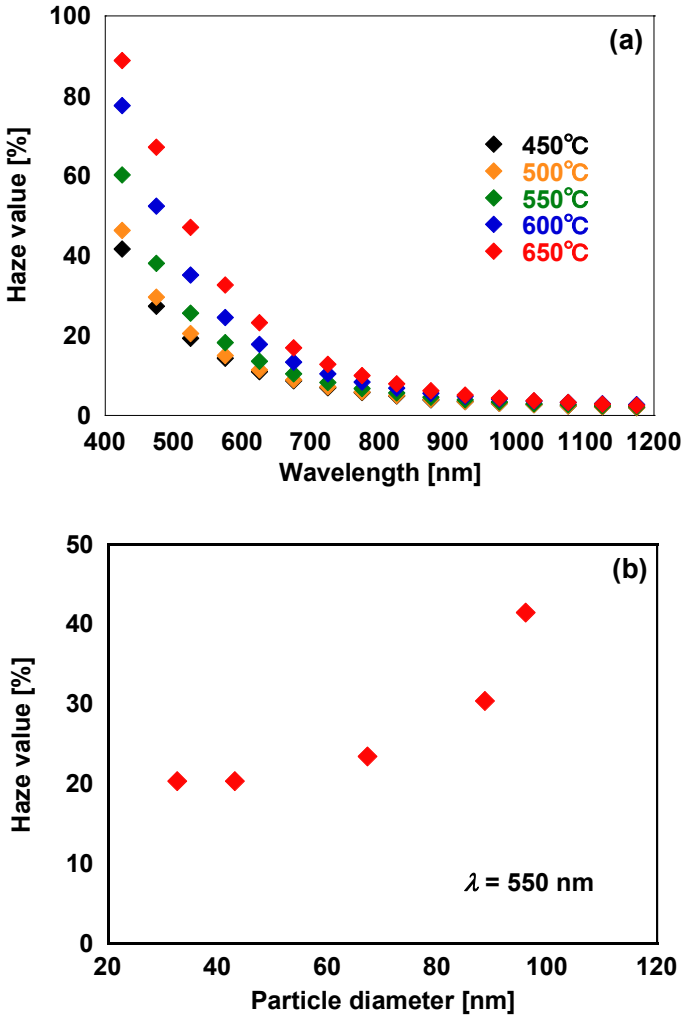

図 5.11　(a) 焼成温度 450-650 [°C] において作製した NP-ZnO 層のヘイズ率スペクトルの比較、および (b) 平均構成粒径を関数とした波長 550 [nm] におけるヘイズ率の推移. なお、すべての NP-ZnO 層の膜厚は約 2000 [nm] とした.

い、NP-ZnO 層のヘイズ率の値が大きく向上していることが確認できる。このヘイズ率の増加は、焼成温度の上昇によって NP-ZnO 層を構成する粒子の粒径が増大したことに起因しているものと考えられる。図 5.11(b) に各焼成温度において得られた平均粒径を横軸とした波長 550 [nm] における NP-ZnO 層のヘイズ率の推移を示す。横軸に表面 SEM 画像より得られた NP-ZnO 層の平均粒径、横軸に波長 550 [nm] における試料のヘイズ率を示した。図より、波長 550 [nm] における NP-ZnO 層のヘイズ率値は層を構成する平均粒径の影響を受け、構成粒径の増加とともに大きく増加するする傾向がみられた。このヘイズ率の向上は焼成温度が 550　[°C] 以上の試料にいて特に顕著であり、最終的に 450 [°C] の焼成で約 20 [%] であったヘイズ率の値は、650 [°C] では約 40 [%] にまで増加した。

5.4 酸化亜鉛微粒子層上への透明導電膜製膜

薄膜 Si 系太陽電池の窓層電極基板として使用するため、形成した NP-ZnO 層上へと透明電極膜としての AZO 薄膜の製膜を行い、微粒子積層 TCO（NP-TCO）基板の作製を行った。本項では、まず、NP-ZnO 層上に形成した AZO 膜中に生じるクラックについて述べたのち、その解決策としての ITO バッファ層の役割および各物性値に与える影響について述べる。

5.4.1　酸化亜鉛微粒子層上へと製膜した AZO 中におけるクラックの発生

電気炉温度 500 [°C] にて焼成を行った膜厚約 2000 [nm] の NP-Zn 層上へ透明電極層として AZO 膜の製膜を行った。AZO 膜の製膜条件としては表 4.1(a) の条件を使用し、膜厚を 1100 [nm] とした。なお、図 5.12(a) における試料上の白いラインは蛍光灯の反射であり、試料表面に存在するクラックを確認するために用た。AZO 膜製膜後、図 5.12(a,b) のび表面

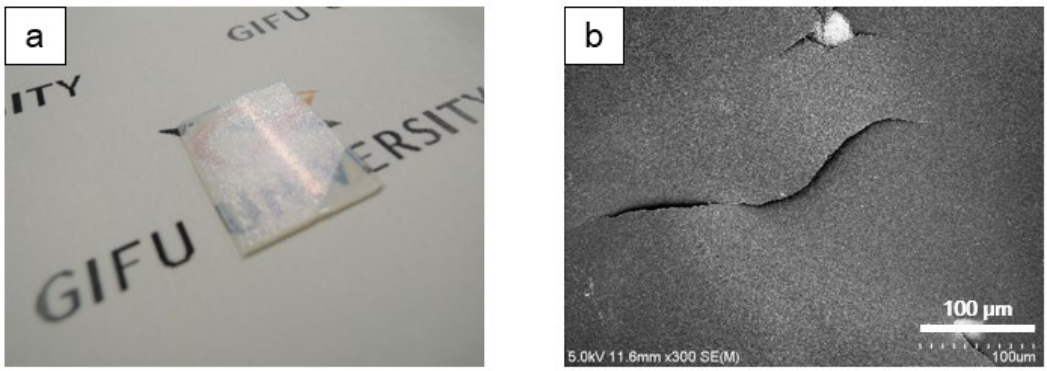

図 5.12　NP-ZnO 層上に製膜した AZO 膜中におけるクラックの（a）写真および（b）表面 SEM 画像. なお、試料としては 500 [°C] にて焼成を行った膜厚約 2000 [nm] の NP-ZnO 層上へ AZO 薄膜を 1000 [nm] 製膜したものを用いた.

SEM 画像に示したような AZO 膜上でのクラック生成を確認した。また、この AZO 膜上におけるクラックは、焼成温度および AZO の膜厚を変えた場合においても同様に確認された。この AZO 膜上におけるクラックの発生理由としては主に以下の二つが考えられる。

(1)　NP-ZnO に起因した AZO 膜のエピタキシャル成長
(2)　AZO 膜中に存在する内部応力による NP-ZnO 上からの剥離

特に、(2)の要因に関しては、AZO 膜自体が高い内部応力を有しているため[11]、クラックの生成に大きく影響しているものと考えられる。そのため、本研究では、NP-ZnO 層を光散乱層として TCO 基板に応用するため、NP-ZnO 層と AZO 膜との界面にバッファ層を形成することによってクラックの抑制を試みた。次項では RF マグネトロンスパッタリング法により形成した ITO 薄膜をバッファ層として用いた場合における、AZO 膜上でのクラック抑制効果について記述する。

5.4.2　ITO バッファ層の挿入

ITO 薄膜は製膜温度以上でアニール処理を行うことにより、その内部応力を大幅に減少させることが可能であることが知られている[12]。そのため本研究では、低い内部応力を有する ITO 薄膜を NP-ZnO 層と AZO 膜界面にバッファ層として形成することにより、内部応力によって発生する AZO 膜上におけるクラックの抑制を試みた。また、AZO 膜の下地として ZnO 以外の物質を用いることにより AZO 膜におけるエピタキシャル成長の抑制にも期待した。ITO バッファ層は NP-ZnO 層上に表 4.1(2) の製膜条件にて製膜した。また、表 4.1(1)の製膜条件で AZO 膜を製膜する際に 400 [°C] のヒーター温度にて加熱することにより、ITO 膜のアニール処理を施した。

図 5.13 に NP-ZnO 層上へと ITO 薄膜を 100 [nm] 形成した場合における、試料の写真およ

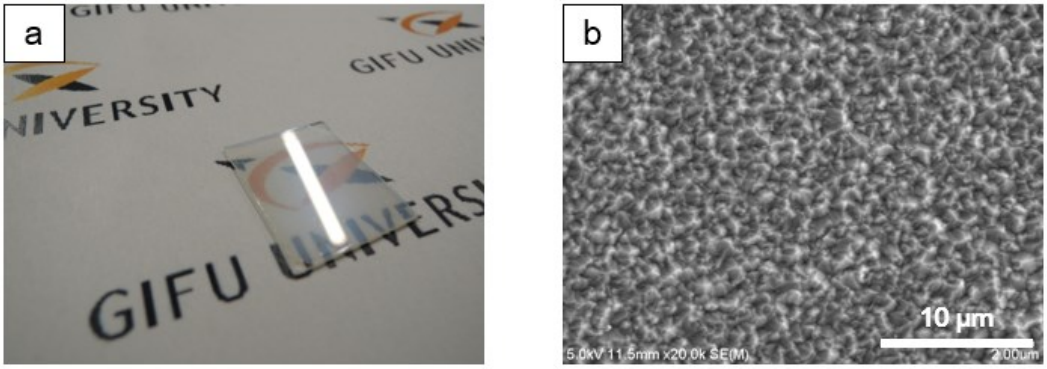

図 5.13　ITO 薄膜（100 nm）をバッファ層として用いた NP-TCO 基板における（a）写真および（b）表面 SEM 画像

び表面 SEM 画像を示す。なお比較のため、ITO 薄膜形成以外の試料の作製条件には図 5.12 の試料と同様のものを用いた。図 5.13 の両画像より、図 5.12 にてみられた AZO 膜上のクラックが発生していないことがみてとれる。この変化は、ITO 薄膜が AZO 膜と NP-ZnO 層間に生じている内部応力差の低減に成功したために生じたと考えられる。この結果より、ITO 膜の NP-TCO 基板におけるバッファ層としての有効性を示した。

5.4.3 ITO バッファ層が微粒子積層 TCO 基板の各物性値に与える影響

5.4.2 において ITO バッファ層が NP-ZnO 層上に製膜された AZO 薄膜上におけるクラック抑制に有効であることを示した。そのため、本項では形成した ITO バッファ層の膜厚が、作製した NP-TCO 基板の各物理的特性に与える影響について評価し、その結果についてまとめた。

a. 結晶構造評価

NP-ZnO 層と AZO 層の界面に形成した ITO バッファ層が AZO 薄膜の結晶性に与える影響について試料の XRD 測定の結果から評価を行った。図 5.14 は ITO バッファ層の膜厚を 0、10、50、100、150、200 [nm] とした場合における NP-TCO 基板の XRD パターンの比較である。横軸を X 線の入射角度、縦軸をそれぞれの試料における最大ピークで規格化した場合における XRD パターンとした。なお、参照として ZnO の各結晶面に対する XRD 強度比[13]、および NP-ZnO 単層膜の XRD パターンを併せて示した。はじめに、NP-ZnO 単層膜における XRD パターンについて述べる。NP-ZnO 層の XRD 測定の結果より、ZnO のすべての面に起因した XRD パターンを得た。また、その XRD パターンは入射角 31.7 [°]、34.4 [°] および 36.2 [°] において、それぞれ ZnO の(100)、(002)および(101) 面に起因した鋭いピークを示した。次に、ITO バッファ層を形成していない状態（0 [nm]）において AZO 薄膜の製膜を行ったところ、NP-ZnO とほぼ同様のピーク強度比を有する XRD パターンが得られた。この XRD パターンより、NP-ZnO 層上に製膜した AZO は下地である NP-ZnO 層より、エピタキシャル成長の影響を強く受けていることを確認した。一方、ITO バッファ層の形成を行った NP-TCO 基板に関しては、ZnO の（002）面に起因した鋭いピークのみが強く表れ、それ以外の結晶面におけるピーク強度が大きく減少することを確認した。また、NP-TCO 基板における ZnO の（002）面以外の結晶面の強度比は ITO バッファ層の膜厚が増加するに従い減少する傾向がみられた。その結果、ITO 膜厚が 100 [nm] 以降ではほぼ他の ZnO 結晶面に起因するピークは確認されず、ITO の結晶面に起因するピークが現れた。この結果より、ITO バッファ層の形成が、AZO 膜上のクラック発生の抑制だけでなく、AZO 膜における下地 NP-ZnO 層に起因したエピタキシャル成長の抑制に有効であることを示そた。

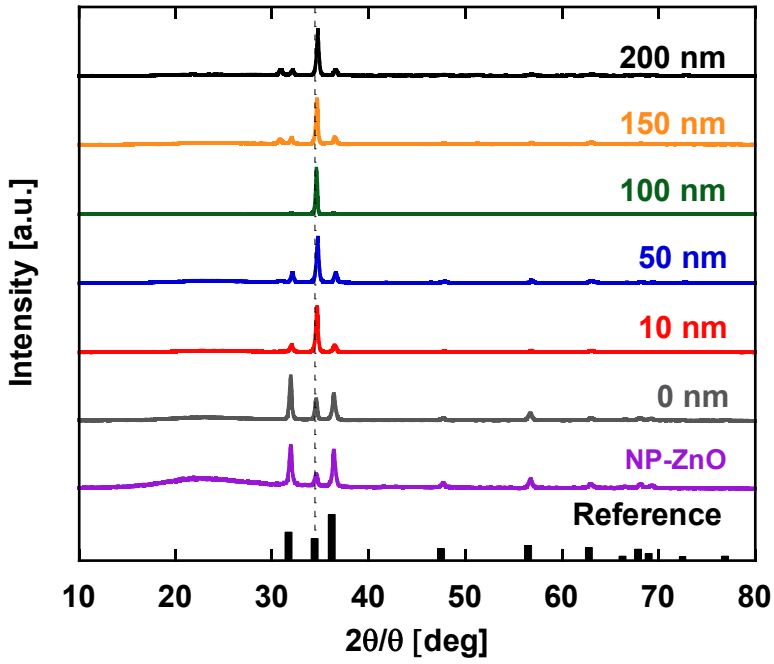

図 5.14　ITO バッファ層の膜厚を 0、10、50、100、150、200 [nm] とした場合における NP-TCO 基板の XRD パターンの比較. なお、参照として、ZnO の各結晶面に対する XRD 強度比、および NP-ZnO 単層膜の XRD パターンを併せて示した.

次に、最も強い回折ピークが現れた (002) 面における結晶子径の変化について評価した。図 5.15 に ITO バッファ層膜厚を関数とした NP-TCO 基板における ZnO 結晶の（002）面を構成する結晶子径の推移を示す。横軸を NP-TCO 基板における ITO バッファ層の膜厚、縦軸を結晶子径とし、参考としてガラス基板上に直製膜を行った AZO/ITO 積層膜における結晶子径の推移を併せて示した。ITO バッファ層を形成しない場合において、NP-ZnO 層を形成する NP-ZnO の結晶子径は約 39 [nm] の値を示した。一方、ITO バッファ層を形成した場合、結晶子径のサイズはわずかに向上し、ITO 膜厚が 100 [nm] において最大の 47.5 [nm] となった。また、ガラス基板上に直接形成した AZO/ITO 積層膜においてもほぼ同様の値が得られた。これらの結晶子径のサイズは同条件にて作製した AZO 単層膜の結晶子サイズである約 69 [nm] に比べて非常に低い値を示す。この結晶子サイズの大幅な減少は、ITO および ZnO 結晶界面における格子定数の不整合が生じ、AZO 膜の結晶成長が阻害されたために生じたと考えられる。そのため、今後更なる AZO 膜の結晶性向上を行うためには、この格子定数の不整合を解消することが課題となる。

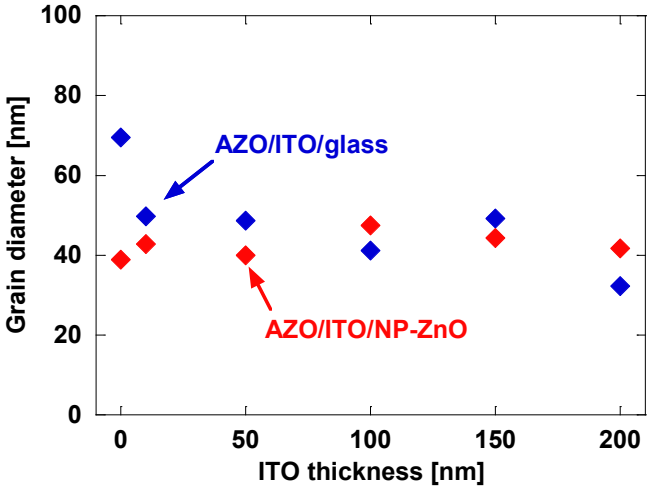

図 5.15　ITO バッファ層膜厚を関数とした NP-TCO 基板における ZnO の（002）面を構成する結晶子径の推移. 参考としてガラス基板上へ直製膜を行った AZO/ITO 積層膜における粒子径を併せて示した.

b.　電気的特性の評価

ITO バッファ層が NP-TCO 基板の電気的特性に与える影響について評価を行った。図 5.16 に ITO バッファ層厚を変えて作製した NP-TCO 基板におけるキャリア密度、ホール移動度および抵抗率の推移を示す。横軸を ITO 膜厚、縦軸を各測定値とし、参考としてガラス基板上へ直接製膜した AZO/ITO 積層膜の値を併せて示した。なお、すべての試料における AZO 膜厚の値は 800 [nm]とし、ITO 膜厚と足し合わせた数値を全体の膜厚として、各電気的特性を導出した。図より、作製した NP-TCO 基板の電気的特性はバッファ層として用いた ITO 膜の膜厚に大きく影響を受けていることが確認できる。以下で各特性の変化について述べる。

NP-TCO 基板のキャリア密度の値は ITO 膜の膜厚の増加とともに大きく増加する傾向を示し、約 4.5×10^{20} [cm^{-3}]（ITO: 10 [nm] ）から約 1.8×10^{21} [cm^{-3}]（ITO: 200 [nm] ）にまでその値が増加した。この傾向はガラス基板上の AZO/ITO 積層膜においても同様にみられ、ほぼ同程度のキャリア密度の値が得られた。また、ITO 薄膜を形成したすべての試料において、AZO 単層膜のキャリア密度約 2.0×10^{20} [cm^{-3}] よりも高い値が得られた。このキャリア密度の変化の要因の一つとしては、ITO 膜中における酸素離脱が挙げられる。真空中、高温下においてアニールすることにより、ITO 膜中から酸素が離脱し、酸素欠損状態が作り出される。ITO などの n 型半導体中における酸素空孔はキャリアのドナー準位として働くため、ITO 膜中にキャリアとして電子が供給される。この供給された電子の影響により、NP-TCO 基板中におけるキャリア密度の値が増加したと考えられる。

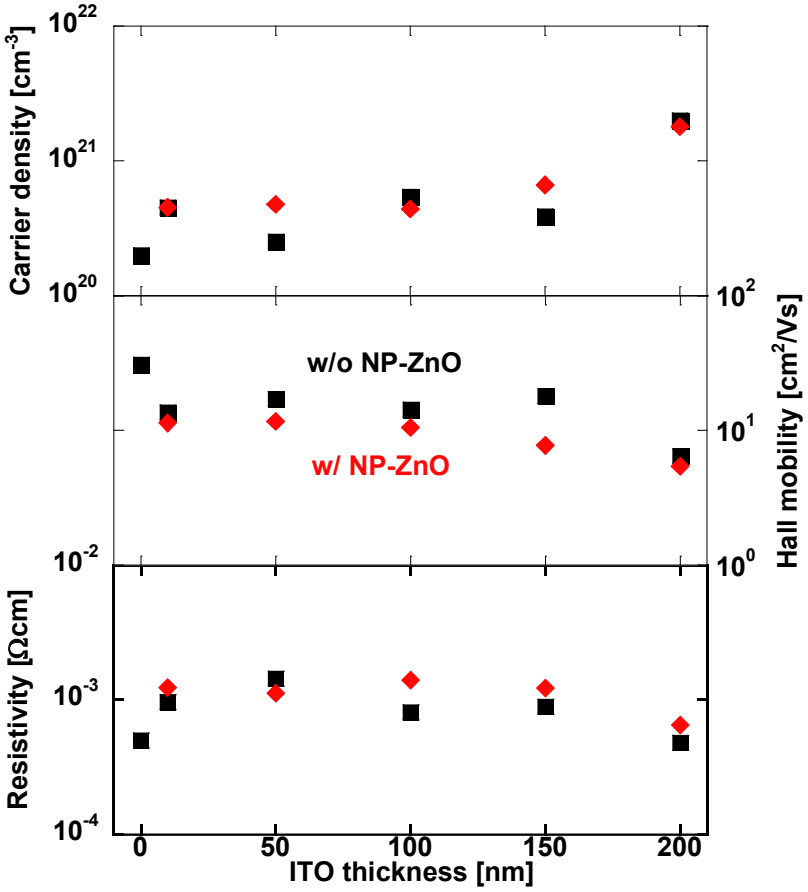

図 5.16　ITO バッファ層厚を変えて作製した NP-TCO 基板における各電気的特性. 参考としてガラス基板上に直接製膜した AZO/ITO 積層膜の各物性値を示した.

一方、試料のホール移動度の値は ITO バッファ層の膜厚が増加するに従い、低下する傾向がみられた。その結果、NP-TCO 基板のホール移動度の値は ITO 膜厚が 10 [nm] において約 12 [cm^2/Vs] を示したが、膜厚が 200 [nm] の試料では約 5 [cm^2/Vs] にまで減少した。このホール移動度の低下は、キャリア密度の値が大きく増加したことにより、TCO 膜中における不純物散乱の影響が顕著となったために生じたものと考えられる。また、すべての試料におけるキャリア密度の値は AZO 単層膜の値約 30 [cm^2/Vs] に比べて低い値を示した。この結果は、試料の結晶性の低さに起因しているものと考えられる。本研究で作製を行った試料は、AZO/ITO 界面における格子定数の不整合により、結晶子のサイズが AZO 単層膜のものに比べて劣っている。そのため、結晶子界面におけるキャリアの散乱の影響が顕著となり、AZO 膜中における移動度の値が低下したものと思われる。

抵抗率の変化について述べる。ITO 膜厚が 10-150 [nm] の範囲においては NP-TCO 基板の抵抗率に大きな変化はみられず、約 1.1×10^{-3} [Ωcm] 前後の値を示した。一方、ITO 膜厚が 200 [nm] の場合においては、キャリア密度の大幅な増加により、NP-TCO 基板の抵抗率の値は 6.5×10^{-4} [Ωcm] にまで減少した。また、ホール移動度の違いからすべての試料における抵抗率の値は AZO 単層膜の値である 5.0×10^{-4} [Ωcm] に比べて高い値を示したが、そのシート抵抗の値は 8-13 [Ω/sq] 前後と太陽電池用電極基板への使用に耐えうる値を得た。

c.　光の透過性

太陽電池の光窓層電極として用いる場合、試料の光透過性は非常に重要な要素となる。そのため、NP-TCO 基板において ITO バッファ層膜厚を変えた場合における光透過性の変化を評価した。

図 5.17 に各 ITO バッファ層膜厚における NP-TCO 基板の全透過率および散乱透過率スペクトルの比較を示す。なお、評価に使用した NP-TCO 基板は、膜厚および焼成温度がそれぞれ約 2000 [nm] および 500 [°C] の NP-ZnO 層を光散乱層とし、AZO 膜の厚みを 800 [nm] とした。作製したすべての NP-TCO 基板は白みをおびた外観を有しており、可視光領域における高い光の散乱性を示した。試料の散乱透過率スペクトルの結果より、すべての NP-TCO 基板において波長 1000 [nm] における散乱透過率の増加を確認でき、その値は形成した ITO 膜の膜厚に依存せずほぼ同様の値を示した。全透過率スペクトルにおける光の透過性に関しては ITO の膜厚に対する依存性がみられた。ITO 膜厚が 10 [nm] と薄い場合において、作

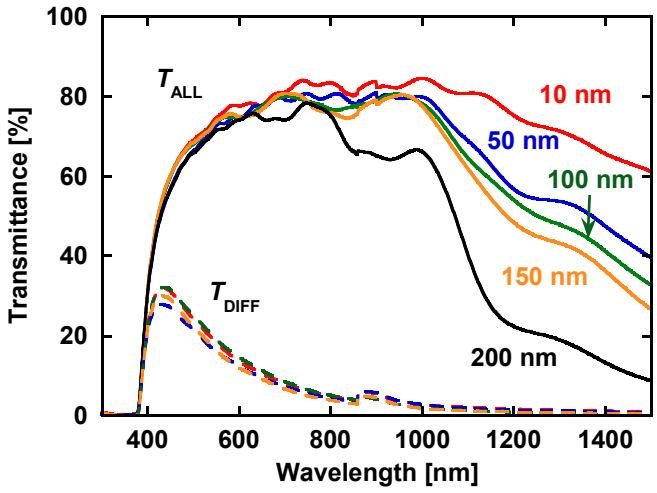

図 5.17　ITO バッファ層の膜厚を変えて作製した NP-TCO 基板における全透過率および散乱透過率スペクトルの比較. なお、NP-TCO 基板における NP-ZnO 層には膜厚および焼成温度約 2000 [nm] および 500 [°C] のものを使用し、AZO 膜の厚みを 800 [nm] とした.

製した NP-TCO 基板は波長約 600 [nm] から 1200 [nm] にまでかけて約 80 [%] 以上の高い光透過性を示した。また、1200 [nm] 以上の波長域においてはフリーキャリア吸収によるものとみられる透過率の減少がみられた。この近赤外領域における透過率の減少幅は、バッファ層として用いた ITO 膜の膜厚に大きく依存していることが確認され、ITO 膜厚が厚くなるに従い透過率が減少した。このフリーキャリア吸収の増加は、図 5.16 にて示したアニールによる ITO 薄膜内部からの酸素原子離脱、および形成した ITO 膜厚の増加の両方が要因となって生じているものと考えられる。特に、ITO 膜厚を 200 [nm]　とした NP-TCO 基板においては、そのキャリア密度の高さによりフリーキャリア吸収による透過率の減少が顕著であり、波長 800 [nm] 以降においても透過率の減少がみられた。以上の結果より、フリーキャリア吸収による透過率の減少を抑制し、太陽電池内部へとより多くの光を導入するためにはバッファ層として形成する ITO 膜厚を 10 [nm] 以下とする必要があることを示した。

一方、ITO 膜厚を変えて作製したすべての NP-TCO 基板において 600 [nm]以下の可視紫外光領域における透過率の大きな減少を確認した。また、透過率の減少度合いは ITO 膜の膜厚に大きく依存せず、ほぼ同様の値を示した。この透過率の減少の要因としては、AZO 膜と大気の界面における反射の影響が考えられる。AZO 膜の屈折率 n_{AZO} は可視光領域において約 2.0 程度であり、大気の屈折率 n_{air} 約 1.0 に対して高い値を有している。そのため、AZO/大気界面において、AZO 膜からの入射角度が臨界角 θ_{c} を越えた光に関しては全反射されることになる。なお、AZO/大気海面における臨界角の値は以下の式を用いて求めることができ、

$$\theta_c = \sin^{-1}\left(\frac{n_{air}}{n_{AZO}}\right) = \sin^{-1}\left(\frac{1}{2}\right) = 30\ [^\circ] \quad (5-2)$$

となる。今、AZO 膜より射出される光は下地である NP-ZnO 層により散乱の影響を受けている。また、(5-1) 式より、その光の散乱性は NP-ZnO 層中を透過する光の波長が短いほど強くなることが予想される。そのため、NP-TCO 基板の短波長領域における透過率の減少は、NP-ZnO 層中において散乱の影響を受けた光のうち、入射角が 30 [°] を越えた光が AZO/大気界面において全反射されたために生じたものと考えられる。透過率の減少は、太陽電池の内部において発電に寄与するフォトンの減少を意味し、太陽電池の変換効率の低減を引き起こす。しかし、実際の太陽電池構造では、AZO 膜上により屈折率の高い Si 系薄膜層（n: 3.0~ ）が形成されるため、全反射の影響を考慮する必要はなく、より高角度に散乱された光を太陽電池内部へと導入可能であると推測できる。

次に、NP-TCO 基板のヘイズ率評価を行った。図 5.18 は全透過率および散乱透過率スペクトルの結果より導出した各 ITO バッファ層膜厚における NP-TCO 基板のヘイズ率スペク

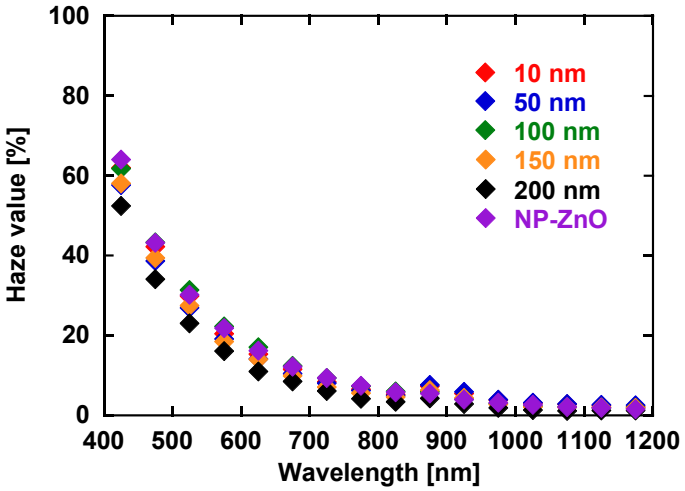

図 5.18　ITO バッファ層の膜厚を変えて作製した NP-TCO 基板におけるヘイズ率スペクトルの比較. なお、光散乱層として膜厚および焼成温度の値がそれぞれ約 2000 [nm] および 500 [°C] の NP-ZnO 層を用い、AZO 膜の厚みを 800 [nm] に統一して作製した.

トルの比較である。また参考として、光散乱層として用いた NP-ZnO 層のヘイズ率スペクトルを併せて示した。図より、作製した NP-TCO 基板が可視光領域において強い光散乱性を示していることが確認できる。また、試料のヘイズ率の値は ITO 膜厚の増加に従いわずかに減少する傾向がみられるもののほぼ同程度の値を示し、最も透過率の高い ITO 膜厚 10 [nm]の NP-TCO 基板においは約 25 [%]（波長：550 [nm]）のヘイズ率を得た。この結果は、微粒子層を用いて形成した TCO 基板の光散乱性が下地に用いた微粒子層の光散乱性によって決定され、TCO 膜表面に凹凸構造を形成することなく光を散乱可能であることを示唆している。

以上の結果より、ITO バッファ層の膜厚が NP-TCO 基板における結晶構造、電気的特性、および光学的特性に影響を与えることを確認した。特に、NP-TCO 基板の近赤外領域における透過率の値は ITO 膜厚に大きく影響を受けることから、NP-ZnO 層上に形成する ITO バッファ層の膜厚の最適値を 10 [nm] として以降の議論を進めた。

5.4.5　ITO バッファ層を形成した微粒子積層 TCO 基板の表面構造

作製した NP-TCO 基板における表面構造を評価した。図 5.19 に ITO 膜厚 10 [nm] における NP-TCO 基板の表面 SEM 画像を示す。参考として、一般的に用いられている凹凸付 SnO_2:F 基板である Asahi-VU 基板の表面 SEM 画像を併せて示し、それぞれの試料表面における RMS 値を画像中に表記した。なお、NP-TCO 基板における NP-ZnO 層としては膜厚約 2000

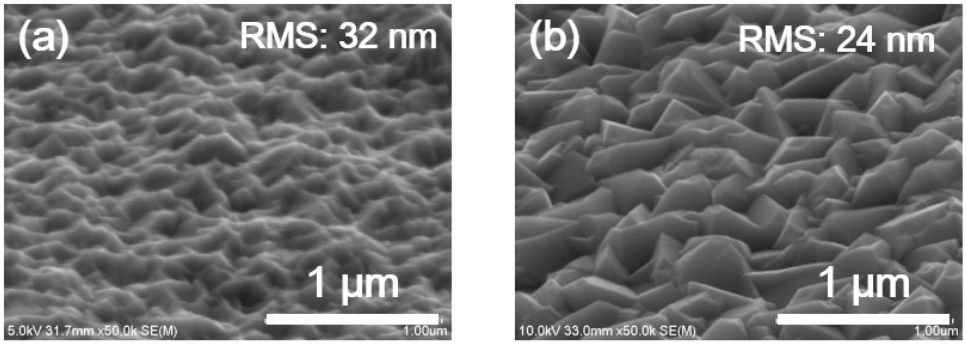

図 5.19　60 [°] 傾けて測定を行った（a）NP-TCO 基板および（b）Asahi-VU 基板の表面 SEM 画像の比較. なお、NP-TCO 基板における光散乱層には膜厚約 2000 [nm] および焼成温度 500 [°C] の NP-ZnO 層を使用し、ITO および AZO 薄膜をそれぞれ 10 [nm] および 800 [nm] 製膜した. また、それぞれの RMS 値を図中に表記した.

[nm] および焼成温度 500 [°C] のものを使用し、その上に透明電極層として AZO 膜を 800 [nm] 製膜した。まず、Asahi-VU 基板の表面 SEM 画像より、幅 200-400 [nm] の鋭い形状を有する凹凸構造が確認できる。なお、この急峻な凹凸構造により Asahi-VU 基板は高い光散乱性を示す。また、その RMS 値は約 24 [nm] を示した。一方、本研究で作製を行った NP-TCO 基板表面においては幅 100-200 [nm] の小さな凹凸構造の形成を確認できる。この小さな凹凸構造の形成はガラス基板上へと直接 AZO 膜を製膜した場合（RMS : 7 [nm] ）においても同様に観測されることから、ZnO の結晶成長に起因した凹凸構造であると考えられる。しかし、この小さな凹凸構造とは別に、下地として用いた NP-ZnO 層の製膜ムラに起因した凹凸構造がみられ、その RMS 値の値は Asahi-VU 基板よりも高い約 32 [nm] を示した。

5.5　表面平坦微粒子層の形成

5.4.5 における試料の表面粗さ評価の結果より、本研究で作製した NP-TCO 基板における表面粗さの値は下地として用いる微粒子層に大きく依存していることを確認した。また、その RMS 値は、一般的に薄膜 Si 系太陽電池用透明電極として用いられている Asahi-VU 基板よりも高い値を示した。

微粒子層の表面粗さの値は、層自体における凝集等の形成ムラおよび構成粒子径により左右される。特に粒径の小さな微粒子によって形成された層においては、粒子を堆積させた際における形成ムラの高低差自体が低くなるため、結果として試料表面における表面粗さの値が小さくなると考えられる。そのため、本研究では NP-ZnO よりもさらに粒径の小さな微粒子を表面平坦層として NP-ZnO 層上への形成を行い、試料の平坦性向上を図った。本節では、アナターゼ型酸化チタン微粒子（以下、NP-TiO_2）層の形成法および各物性値の評価結果について述べた後、NP-TCO 基板における表面平坦層へと応用した場合における各物性値の違いについて記述する。

5.5.1　酸化チタン微粒子層の形成法

本項では表面平坦微粒子層として用いた NP-TiO_2 層の形成手法およびその手順について説明する。本研究において、表面平坦微粒子層の形成には初期粒径は 18 [nm] の市販の NP-TiO_2 分散溶媒（PST-18NR、日揮触媒化成）を用いた。PST-18NR はその高い粘性のため、スピンコート法による製膜に適していない。そのためスキージ法による製膜を行った。図 5.20 にスキージ法の概略図を示す。スキージ法とは、平坦なヘラ（スキージ）を基板上においてある一方向へ移動させ、基板上に滴下された溶媒を基板表面へと塗布することにより膜の形成を行う製膜手法である。また、その際製膜される試料の膜厚は基板とスキージによって形成される隙間に比例する。本研究では、スキージとして表面が滑らかなガラス棒を使用し、基板とガラス棒との隙間を維持するためのスペーサーとして厚さ 35 [μm] のポリイミドテープを溶媒の塗布を行う基板の両端に貼り付けることにより、NP-TiO_2 層の形成を行った。溶媒の塗布後、大気中において高温乾燥器を用いた 70 [°C]、10 分間の乾燥処理を行った後、電気炉内にて 450 [°C]、1 時間の焼成処理を行うことで NP-TiO_2 層の製膜を行った。

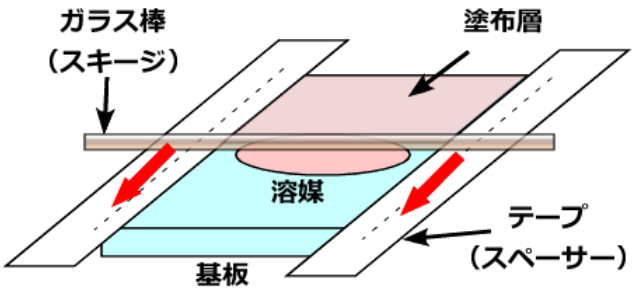

図 5.20　スキージ法の概略図

5.5.2　酸化チタン微粒子単層膜の物性評価

本項では形成した NP-TiO_2 単層膜における表面形状および光学特性の評価結果について述べる。

a.　表面形状および表面粗さ

作製した NP-TiO_2 層の表面形状および表面粗さを評価した。図 5.21 に作製した NP-TiO_2 層の表面 SEM 画像を示す。また、比較のため同じく 450 [°C] の温度において焼成処理を行った NP-ZnO 層の表面 SEM 画像を示し、各試料表面における RMS 値を画像中へと表記した。表面 SEM 画像より、NP-TiO_2 層は NP-ZnO 層に比べて非常に小さな粒子により構成されており、非常に緻密な構造を有していることが確認できる。また、構成粒子の粒径を評価したところその平均粒径および標準偏差の値は約 18 ± 1 [nm] であり、ほぼ均一な粒径を有する粒子により構成されていることが示された。この緻密な膜構造および構成する小さな粒子径により、NP-TiO_2 層表面の RMS 値の値は約 10 [nm] と NP-ZnO 層の値である 33 [nm] に比べて高い表面平坦性を示した。この結果より、NP-TiO_2 層が NP-TCO 基板における表面平坦層として適していると考えられる。また、断面 SEM 測定の結果より導出した NP-TiO_2 層の膜厚は約 2400 [nm] であった。

b.　光学特性

NP-TiO_2 層の各種光学特性を評価した。図 5.22 に膜厚約 2400 [nm] の NP-TiO_2 層における全透過率および散乱透過率スペクトルを示す。また、比較のため、膜厚約 2000 [nm] および焼成温度 450 [°C] において形成した NP-ZnO 層の透過率スペクトルを併せて表記した。図の全透過率スペクトルより、NP-TiO_2 層が高い光透過性を有しており、波長 400 [nm] から近赤外領域にかけて約 90 [%] の透過率を有していることを確認した。一方、NP-TiO_2 層における光の散乱特性は NP-ZnO 層の光散乱性に比べて低い値を示すことがわかる。この結

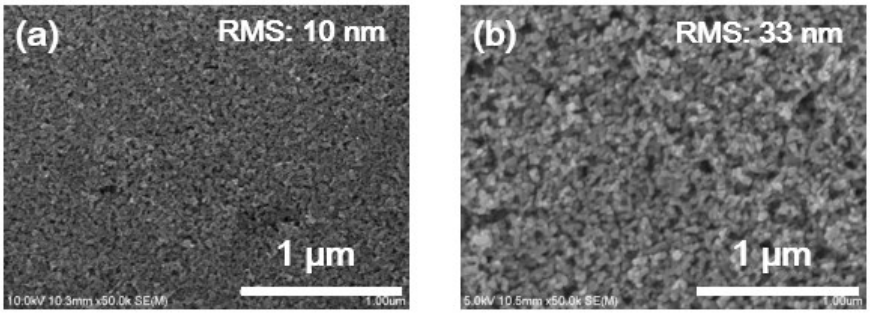

図 5.21　（a）NP-TiO_2 および（b）NP-ZnO 層における表面 SEM 画像の比較. なお、両試料における焼成温度には 450 [°C] を用い、参考として試料表面の RMS 値を記載した.

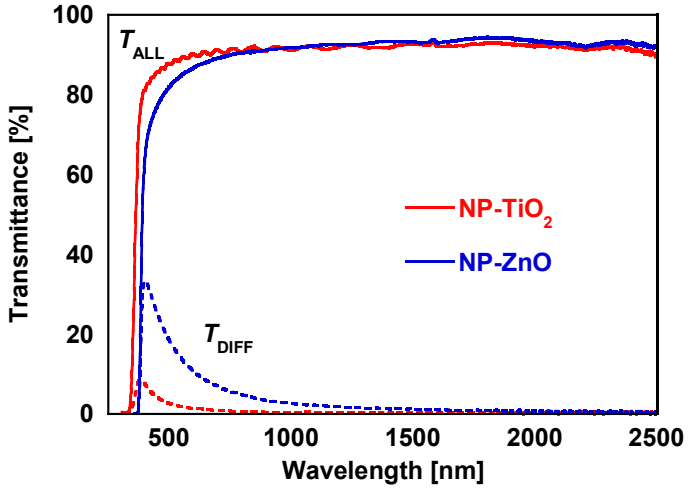

図 5.22　NP-TiO_2 層および NP-ZnO 層における全透過率および散乱透過率スペクトルの比較

果は、NP-TiO_2 層を形成する粒径が NP-ZnO 層のものに比べて小さいために、可視光領域における光の散乱性が低下したことに起因すると考えられ、(5-1) 式の内容と良い一致がみられる。また、光の干渉および NP-TiO_2 の膜厚より (4-8) および (4-9) 式を用いて NP-TiO_2 層の屈折率およびその構成粒子の体積分率を求めたところ、それぞれの値として約 1.70 (波長：600 [nm]) および 0.5 を得た。この結果より、本研究にて作製した NP-TiO_2 層が、NP-ZnO 層および AZO 層のほぼ中間の屈折率を有していることを示した。そのため、NP-ZnO 層と AZO 膜の界面に NP-TiO_2 層を形成することにより、それぞれの界面における反射率低減効果を見込むことができる。

5.5.3　異なる粒径を有する微粒子層を積層させた TCO 基板の作製

5.5.2 において、作製した NP-TiO_2 層が非常に高い表面平坦性および光透過性を有していることを確認した。本項では、NP-TCO 基板中における表面平坦層としての NP-TiO_2 層導入について議論する。図 5.23 に NP-TiO_2 層を表面平坦層として導入した NP-TCO 基板 (以下、stacked NP-TCO 基板) の概略図を示す。なお、本項において考察を行う NP-TCO 基板には、焼成温度 450 [°C]、膜厚約 2000 [nm] の NP-ZnO 層を微粒子光散乱層とし、バッファ層および透明電極層としてそれぞれ膜厚 10 [nm] および 1000 [nm] の ITO および AZO 膜を製膜したものを用いた。以降では、NP-TiO_2 層の導入の有無における NP-TCO 基板の表面形状、光の透過性、および電気的特性の変化について記述する。

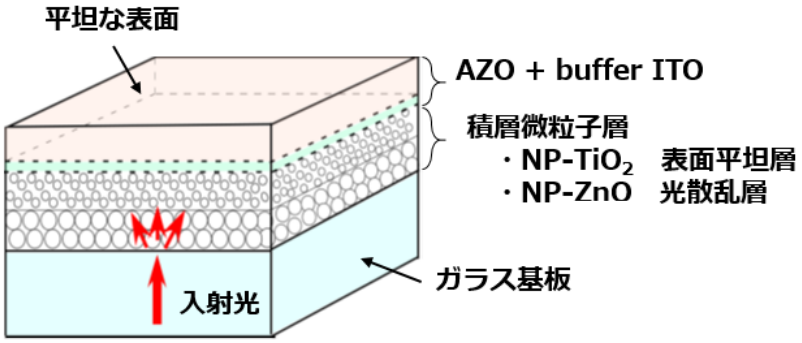

図 5.23　NP-TiO_2 層を表面平坦層として導入を行った NP-TCO 基板の概略図

a.　表面形状の変化

まず、NP-TCO 基板における表面平坦層導入による表面形状の変化について述べる。図 5.24（a）および(b)は staked NP-TCO 基板の表面および断面 SEM 画像を示す。また、参考として、積層型 NP-TCO 基板の下地として用いた NP-ZnO 層および NP-TiO_2/NP-ZnO 積層膜の表面 SEM 画像を併せて示した。なお、表面形状の違いを明確にするため、各試料の表面 SEM 画像は電子線入射角を 60 [°] 傾けて測定した。図 5.24(a,b) より、本研究において作製した

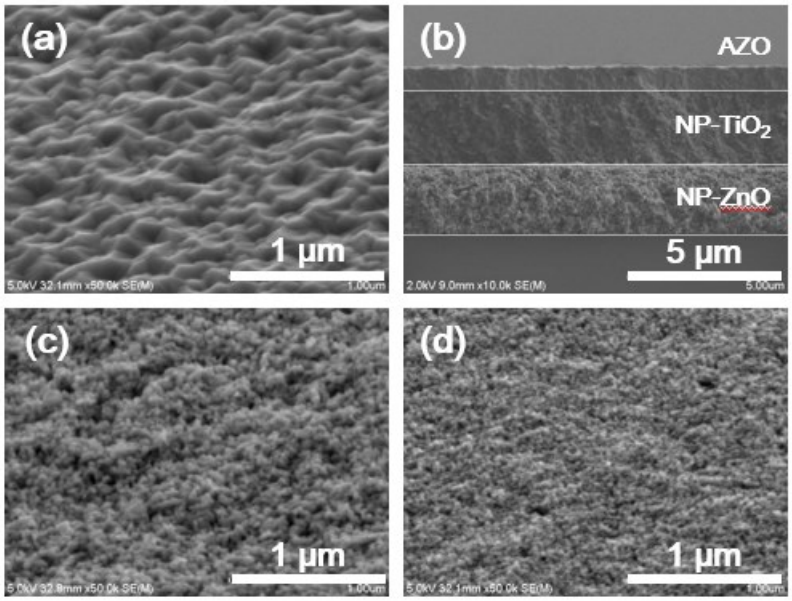

図 5.24　NP-TiO_2 層を表面平坦層として用いた stacked NP-TCO 基板における（a）表面 SEM 画像および（b）断面 SEM 画像. また参考として、画像（c）および（d）に下地として用いた NP-ZnO 層および NP-TiO_2/NP-ZnO 積層膜の表面 SEM 画像を示す。各試料の表面 SEM 画像は電子線入射角を 60 [°] として測定を行った.

stacked NP-TCO 基板は ZnO の結晶成長に起因する粒径 100-200 [nm] 程度の小さな凹凸構造をその表面上に有しており、ガラス基板上に各微粒子層および透明電極層が均一に形成された構造をとっていることがわかる。また、stacked NP-TCO 基板表面においては、図 5.19(a)にみられたような、下地である NP-ZnO 層に起因した凹凸（図 5.24(c)）の形成がみられず、高い平坦性を示した。NP-TiO_2 / NP-ZnO 積層膜表面（図 5.24(d) ）においても、NP-ZnO 層に起因した凹凸の形成が確認されていないことから、この凹凸形成の抑制は、NP-TiO_2 層が NP-ZnO 層表面の凹凸を被覆したために生じたものと考えられる。

次に各試料の AFM 測定の結果より、RMS 値の評価を行う。図 5.25 の棒グラフは図 5.24 に示した各試料表面における RMS 値の推移を示す。なお、参考として、同条件にて作製された NP-TCO 基板の RMS 値を併せて図示した。AFM 測定の結果、NP-ZnO 層およびその層上に形成された AZO 膜表面の RMS 値は、下地として用いた NP-ZnO 層の製膜ムラに起因した凹凸により約 30 [nm] と比較的高い値を示した。一方、NP-ZnO 層上に NP-TiO_2 層を積層させた試料においては、NP-TiO_2 層の形成による試料表面粗さの大幅な低減が確認され、NP-TiO_2/NP-ZnO 積層膜および stacked NP-TCO 基板において、それぞれ約 9 [nm] および 11 [nm] の RMS 値を得た。

以上の結果より、光散乱微粒子上における粒径の小さな微粒子層の形成は、NP-TCO 基板表面に形成される凹凸構造の粗さ低減に非常に有効な手段であることを示した。

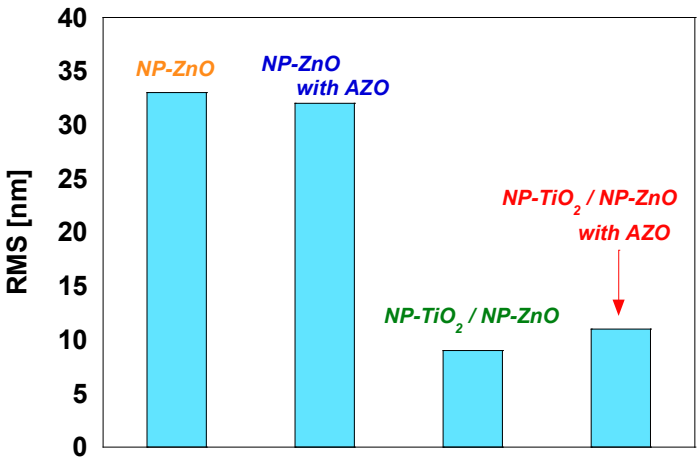

図 5.25　NP-TCO 基板作製時における各層表面での RMS 値の推移. NP-TCO 基板における光散乱層および表面平坦層としてはそれぞれ 450 [°C] にて焼成処理した NP-ZnO および NP-TiO_2 を用いた.

b.　微粒子層上に製膜した TCO 膜の結晶構造

次に、異なる粒径を有する微粒子層の積層が導電層である AZO 膜の結晶構造に与える影響を評価した。NP-ZnO、NP-TiO_2 および NP-TiO_2/NP-ZnO 積層微粒子層上に形成した AZO 膜における XRD パターンの比較を図 5.26 に示す。また、参考として NP-ZnO 層および各結晶面におけるバルク型 ZnO の XRD パターンを併せて表記した。すべての微粒子層の形成温度は 450 [°C] とし、バッファ層として膜厚 10 [nm] の ITO 製膜を行った。図の XRD パターンの比較より、NP-TiO_2 層を下地として用いた AZO 膜の XRD パターンにおいても下地に用いた微粒子層の結晶構造に起因した XRD パターンの発生は見られず、34.4 [°] 付近においてのみ ZnO 結晶における（002）面に起因した鋭い立ち上がりを観測した。(4-22) 式を用いて (002) 面を形成する結晶構造の結晶子径を導出したところ、NP-TiO_2 を下地とした AZO 膜の結晶子径の値は約 67 [nm] であり、NP-ZnO 層を下地とした場合の 64 [nm] に比べてわずかに高い値を示した。一方、NP-TiO_2/NP-ZnO 積層微粒子層を下地とした場合における AZO 膜の結晶子径の値は 64 [nm]であり、NP-TiO_2 層のみの場合と比べて結晶子サイズの減少がみられ、NP-ZnO 層を下地とした場合と同様の値が得られた。この下地に用いた微粒子層の違いによる結晶子径の増減は、形成された微粒子層の緻密さに起因しているものと考えられる。図 5.24(b-d)の SEM 画像にもみられるように、NP-TiO_2 層を構成する粒子の粒径

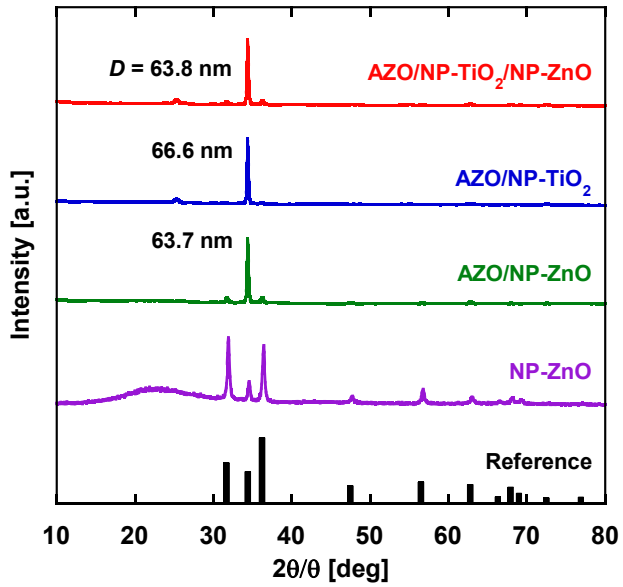

図 5.26　NP-ZnO、NP-TiO_2 および NP-TiO_2/NP-ZnO 積層微粒子層上に形成した AZO 膜における XRD パターンの比較．参考として NP-ZnO および各結晶面におけるバルク型 ZnO の XRD パターンを併せて表記した．すべての微粒子層の形成温度は 450 [°C]とし、バッファ層として膜厚 10 [nm]の ITO 製膜した．また、各 AZO 膜の XRD パターンから算出した ZnO 結晶の結晶子径サイズを併せて表記した．

および粒子同士の間隔は小さく緻密である。一方、NP-ZnO 層においては、粒径と同程度の隙間が存在するため、粒子同士の距離は大きい。そのため、真空中において微粒子層を下地であるガラス基板を通して加熱した際、その熱の伝わり方には差が生じ、粒子間隔の小さな NP-TiO_2 層の方がよく熱を伝達すると推測できる。この熱伝導性の向上により、AZO 膜の結晶性が向上し、結晶子径が増加したと考えられる。

以上の結果より、NP-TiO_2 層を表面平坦層として NP-ZnO 層上に積層した場合においても、結晶性を低下させることなく AZO 膜を形成可能であることを示した。

c.　微粒子層上に製膜した TCO 膜における電気的特性の評価

異なる微粒子層上に形成した AZO 膜の電気的特性評価を行った。表 5.1 に NP-ZnO、NP-TiO_2 および NP-TiO_2/NP-ZnO 積層微粒子層上に形成した AZO 膜における抵抗率、キャリア密度およびホール移動度の値を示す。NP-TiO_2 層上に形成した AZO 膜において、NP-ZnO 層上に形成された AZO 膜に比べて、キャリア密度およびホール移動度の両方の向上を確認した。その結果、抵抗率の値は 1.24×10^{-3} [Ωcm] から 1.03×10^{-3} [Ωcm] へと減少した。この電気的特性の向上は、図 5.26 にてみられた結晶性の向上に起因しているものと考えられる。一方、NP-TiO_2/NP-ZnO 積層微粒子層上に形成した AZO 膜において、キャリア密度の減少およびホール移動度の向上が観測された。その結果、AZO 膜の抵抗率の値は NP-ZnO 層上へと形成した試料とほぼ同値である 1.21×10^{-3} [Ωcm] を示した。この微粒子層上に形成された AZO 膜における電気的特性の差は、5.5.3(b) にて述べた AZO 膜の結晶性の向上および微粒子層上に形成した ITO 層膜厚のムラに起因しているものと考えられる。また、得られた NP-TCO 基板のシート抵抗の値は約 10 [Ω/sq] であった。

以上の結果より、NP-TiO_2 層を NP-ZnO 層上に積層させた場合においても、導電層である AZO 膜の電気的特性に大きな影響を与えず、表面平坦層として利用可能であることを示した。

表 5.1　NP-ZnO、NP-TiO_2 および NP-TiO_2/NP-ZnO 積層微粒子層上に形成した AZO 膜における電気的特性の比較.

微粒子層	キャリア密度 [cm^{-3}]	ホール移動度 [cm^2/Vs]	抵抗率 [Ωcm]
NP-ZnO	3.24×10^{20}	15.5	1.24×10^{-3}
NP-TiO_2	3.44×10^{20}	17.6	1.03×10^{-3}
NP-TiO_2/NP-ZnO	3.06×10^{20}	16.9	1.21×10^{-3}

d.　積層微粒子層 TCO 基板における光の透過特性の評価

表面平坦層として NP-TiO_2 層を形成したことによる NP-TCO 基板における光透過性の変化を評価した。図 5.27(a) に stacked NP-TCO 基板の各層形成過程における透過率スペクトルの変化を示す。また比較として、NP-ZnO 層を下地とした NP-TCO 基板の透過率スペクトルの値を併せて示した。図の比較より、stacked NP-TCO 基板における各層の形成が進むにつれ、透過率スペクトルの値が減少する傾向がみられた。この透過率スペクトルの減少は、ガラス基板から順に屈折率の高い層を形成したことにより、大気との界面における反射の

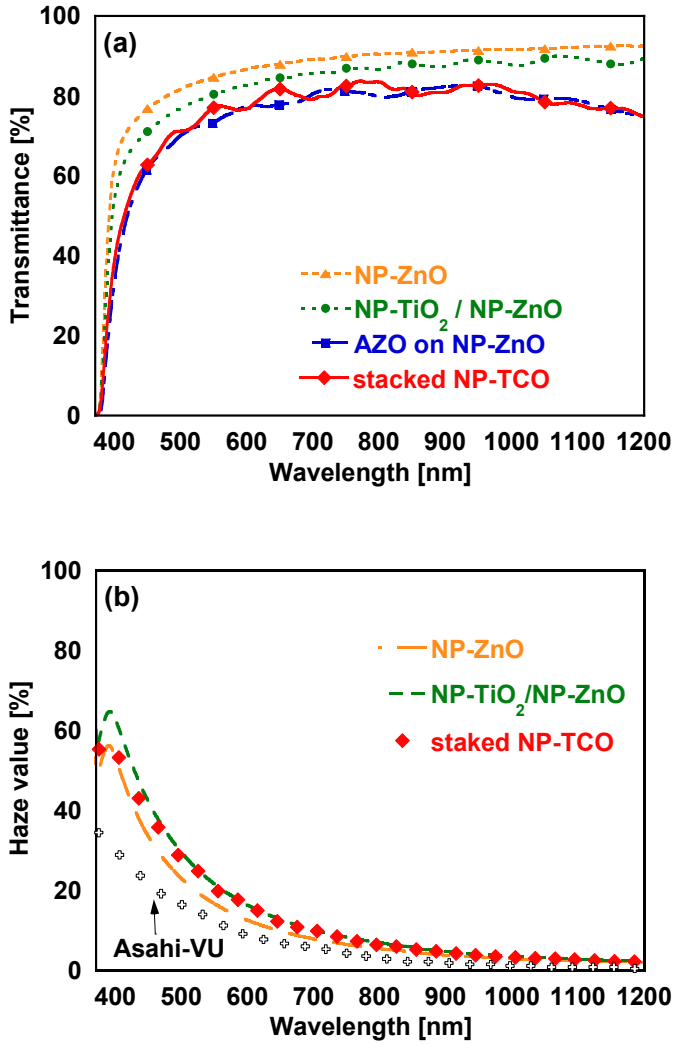

図 5.27　stacked NP-TCO 基板における光学特性;（a）stacked NP-TCO の各形成行程における透過率スペクトルの比較. NP-ZnO を下地とした NP-TCO 基板の透過率スペクトルを比較として示した.（b）NP-ZnO、NP-TiO_2/NP-ZnO 微粒子層および stacked NP-TCO 基板におけるヘイズ率スペクトルの比較. 比較として Asahi-VU 基板のヘイズ率スペクトルを併せて示した。

影響が増加したために生じたものと思われる。作製した stacked NP-TCO 基板は波長 500-1200 [nm] の範囲において約 80[%] の高い光透過性を示した。NP-TiO_2 層形成の有無における透過率スペクトルの比較を行ったところ、波長 400-700 [nm] における光透過性の向上がみられた。この光透過性の向上は NP-ZnO 層 (*n*: 1.55 @600 [nm])および AZO 層 (*n*: 1.9 @600 [nm]) の間にそのほぼ中間の屈折率を有する NP-TiO_2 層（*n*: 1.7 @600 [nm] ）が形成されたことにより、それぞれの層の界面にて生じる光の反射が低減されたために生じたものと考えられる。この結果より、NP-TiO_2 層の形成が NP-TCO 基板における光透過性向上に有効であることを示した。

次に、作製した stacked NP-TCO 基板の光散乱性について評価する。図 5.27(b) に stacked NP-TCO 基板のヘイズ率スペクトルを示す。また比較として、下地として用いた NP-TiO_2/NP-ZnO 積層膜、光散乱層である NP-ZnO 層単体および Asahi-VU 基板のヘイズ率スペクトルを併せて示した。図中において、stacked NP-TCO 基板のヘイズ率スペクトルをドットにより示し、微粒子層のヘイズ率スペクトルをそれぞれ破線により表記した。ヘイズ率スペクトルの比較から、NP-TiO_2 層を形成することによる光散乱性の向上を確認した。結果、波長 600 [nm] における微粒子層のヘイズ率スペクトルの値は、12.4 [%] から 16.2 [%] へと約 4 [%] 増加した。この NP-TiO_2 層を形成したことによるヘイズ率の向上は、NP-ZnO 層において散乱された光の一部が NP-TiO_2 層においても再度散乱の影響を受けたために生じたものと考えられる。AZO 膜形成後、stacked NP-TCO 基板におけるヘイズ率スペクトルの値は下地として用いた NP-TiO_2/NP-ZnO 積層微粒子層のものと高い一致を示した。この結果は、stacked NP-TCO 基板においてもその光の散乱性が下地として用いた微粒子層の光散乱性によって決定されることを示している。またそのヘイズ率の値が、同波長における Asahi-VU 基板のヘイズ率 10 [%] に比べて約 6 [%] 高い値を示すことから、stacked NP-TCO 基板を太陽電池の光散乱電極として用いることによる薄膜 Si 太陽電池の高効率化が期待できる。

以上の結果から、表面平坦層としての NP-TiO_2 層の形成により、stacked NP-TCO 基板における AZO 膜の結晶性および電気的特性を大きく損なうことなく、その表面平坦性、光の透過性および散乱性を向上可能であることを示した。

5.5.4　薄膜 Si 太陽電池用電極としての応用

作製した stacked NP-TCO 基板の薄膜 a-Si:H 太陽電池用窓層電極としての応用を行い、透明電極基板としての性能の評価を行った。なお、太陽電池の作製条件には表 4.2 に示した条件を用いた。

図 5.28 に stacked NP-TCO 基板上に形成した a-Si:H 太陽電池の *J-V* 特性を示す。なお、NP-ZnO および NP-TiO_2 層の焼成温度は 450 [°C] とした。また、表 5.2 に各太陽電池における発電特性の値を示す。比較として、Asahi-VU および AZO 単層膜基板（Flat AZO）上に形成した太陽電池における *J-V* 特性および発電特性の結果を併せて表記した。図より、stacked

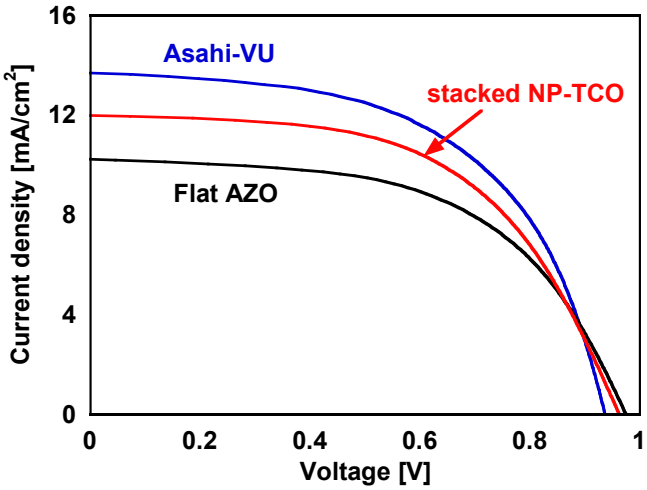

図 5.28　stacked NP-TCO 基板、AZO 単層膜基板および Asahi-VU 基板上に形成した a-Si:H 太陽電池における *J-V* 特性の比較.

表 5.2　図 5.28 に示した太陽電池における各発電特性

電極基板	J_{SC} [mA/cm^2]	V_{OC} [V]	*FF*	η [%]
Stacked NP-TCO	12.0	0.963	0.56	6.41
Asahi-VU	13.7	0.937	0.56	7.16
Flat AZO	10.2	0.975	0.56	5.56

NP-TCO 基板を用いた太陽電池において 0.963 [V] の高い V_{OC} が得られ、凹凸構造を有する Asahi-VU 基板を用いた場合における V_{OC} 0.937 [V] に比べて約 30 [mV] の向上が示された。また、その V_{OC} は Flat AZO 基板を用いた場合とほぼ同様の値を示した。この stacked NP-TCO 基板を電極として用いた太陽電池における V_{OC} の向上は、平坦微粒子層を形成したことにより電極表面における平坦性が向上し、その電極上に形成した Si 薄膜の膜質が向上したために生じたものと考えられる。一方、太陽電池の J_{SC} において、12.0 [mA/cm^2] の J_{SC} が stacked NP-TCO 基板を用いた太陽電池から得られ、Asahi-VU 基板を用いた場合（13.7 [mA/cm^2]）に比べては劣るものの、Flat AZO 基板上に形成された太陽電池における J_{SC} の値 10.2 [mA/cm^2] に比べて約 1.8 [mA/cm^2]向上した。また、使用した電極基板の違いに対する太陽電池の *FF* の大きな変化は見られず、約 0.56 となった。その結果、stacked NP-TCO 基板を用いた太陽電池の発電効率の値は、Flat AZO 基板を電極として用いた太陽電池に比べて約 15 [%] 向上し、6.4 [%] の値を示した。この太陽電池の発電特性における J_{SC} の向上は、stacked NP-TCO 基板を構成する酸化物微粒子によって太陽電池内部へと光が散乱され、その吸収量が増加したために生じたと考えられる。

以上の結果より、異なる粒径を有する微粒子層をそれぞれ光散乱層および表面平坦層として TCO 膜下層に形成することによって、太陽電池の発電特性における V_{OC} および *FF* の値を低下させることなく、太陽電池の電流密度を向上可能であることを示した。

5.6　積層微粒子 TCO 基板において光散乱層の構成粒径が与える影響

5.5 において、本研究で作製した stacked NP-TCO 基板が高い光散乱性と表面平坦性を両立しており、太陽電池の窓層電極として用いた場合において、V_{OC} および *FF* の値を低下させることなく電流密度の値を向上可能であることを示した。最後に、更なる太陽電池の高効率化および薄膜化を目指し、stacked NP-TCO 基板の光散乱性の向上を試みた。本節ではその結果について記述する。

5.3.2 にて記述したように、NP-ZnO 層を構成する NP-ZnO の粒径は焼成温度を変えることによって増大させることが可能である。また、粒径を変えて微粒子層を形成した際における NP-ZnO 層表面の平均粗さの変化は粒径の変化に比べて非常に小さいことを示した。5.5.3 では、光散乱層である NP-ZnO 層上に構成粒径の非常に小さな NP-TiO_2 層を表面平坦層として形成することにより、微粒子上に形成された AZO 膜の結晶構造および電気的特性を低減させることなく、その表面粗さの大幅な低減を図ることに成功した。また、その光散乱性が下地として用いた積層微粒子層の光散乱性に大きく影響を受けていることを示した。

以上の結果から、焼成処理によって構成粒径を変えた NP-ZnO 層上に表面平坦層として NP-TiO_2 層を形成することにより、導電層である AZO 膜表面の平坦性を保ちながらその光散乱性を向上可能であると考えられる。よって、構成粒径の異なる NP-ZnO 層を有する stacked NP-TCO 基板の作製を行い、その表面形状、電気的特性および光散乱性の変化について評価した。

図 5.29 に 450、500、550、600 および 650 [°C] において焼成を行った NP-ZnO 層を光散乱層とした stacked NP-TCO 基板表面における RMS 値の推移を示す。なお、各 stacked NP-TCO 基板における NP-ZnO 層、NP-TiO_2 層、ITO バッファ層および AZO 層の膜厚はそれぞれ 2000 [nm]、2400 [nm]、10 [nm] および 1000 [nm] とし、NP-TiO_2 層の焼成温度を 450 [°C] とした。また比較として、図 5.10 にて示した各焼成温度における NP-ZnO 層表面および 450 [°C]の焼成温度にてガラス基板上に形成した NP-TiO_2 層表面の RMS 値（~10 [nm]）を併せて示した。5.3.2 でも述べたように、下地である NP-ZnO 層の RMS 値は焼成温度の増加に伴ってわずかに増加する傾向があり、約 30-40 [nm] の値を示した。また、AZO 膜を NP-ZnO 層上へと形成した場合においても、その RMS の値に大きな変化はみられなかった。一方、NP-TiO_2 層を表面平坦層として用いた stacked NP-TCO 基板の RMS 値は、すべての NP-ZnO 層焼成温度おいて大幅な減少を示し、その値は NP-TiO_2 層の RMS 値とほぼ同値である約 10 [nm] となった。また、各試料における RMS 値の偏差を比較したところ、NP-TiO_2 層の形成の有

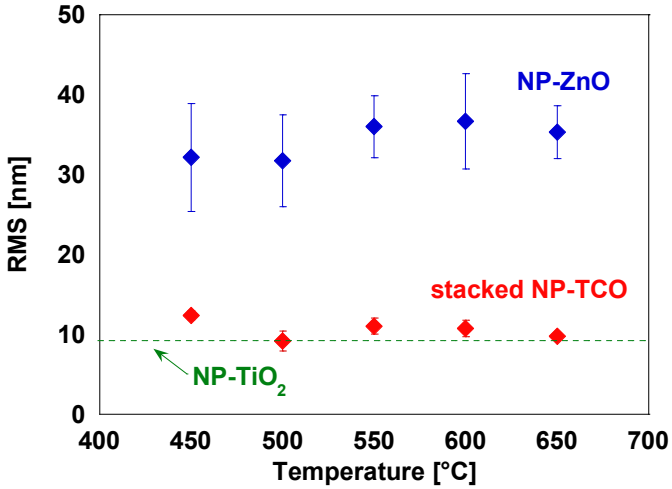

図 5.29　焼成温度を変えて形成した NP-ZnO 層を光散乱層として有する stacked NP-TCO 基板における RMS 値の推移. 比較として、下地として用いた各焼成温度における NP-ZnO 層の RMS 値および焼成温度 450 [°C] における NP-TiO_2 層の RMS 値を示した.

無において大きな差がみられ、NP-ZnO 層における RMS の偏差の値がその RMS 値の約 20-30 [%] 程度の値を示したのに対して、stacked NP-TCO 基板における RMS 値の偏差は約 1 [%] 未満であり、大幅に減少する傾向を示した。これらの結果より、NP-TiO_2 層の形成が、構成粒径の異なる微粒子層上においても、表面粗さおよびそのムラの低減に有効であることを示した。

次に、ホール効果測定を行い、NP-ZnO 層における構成粒径を変えた場合での電気的特性の変化を調査した。その結果、各焼成条件で形成した stacked NP-TCO 基板における電気的特性の値に大きな変化はみられず、そのキャリア密度、ホール移動度および抵抗率の値は表 5.1 ほぼ同様の値を示すことを確認した。この結果は、stacked NP-TCO 基板において、光散乱層を構成する微粒子の粒径が導電層に用いられている AZO 膜の電気的特性に大きく影響してないことを示す。

最後に、分光透過率測定の結果より、作製した stacked NP-TCO 基板におけるヘイズ率スペクトルを導出し、NP-ZnO 層の構成粒径を変えた場合における光散乱性の変化を評価した。図 5.30 に stacked NP-TCO 基板における NP-ZnO 層の焼成温度を変えた場合でのヘイズ率スペクトルの比較を示す。また、参考として下地として用いた NP-ZnO 層のヘイズ率スペクトルを併せて示した。なお図中において、stacked NP-TCO 基板およびその下地である NP-ZnO 層のヘイズ率スペクトルはそれぞれドットおよび実線により表記した。図より、NP-ZnO 層形成時における焼成温度の上昇とともに stacked NP-TCO 基板のヘイズ率スペクトルの値が大きく向上する傾向を示すことを確認した。また、そのヘイズ率スペクトルの値は下地とし

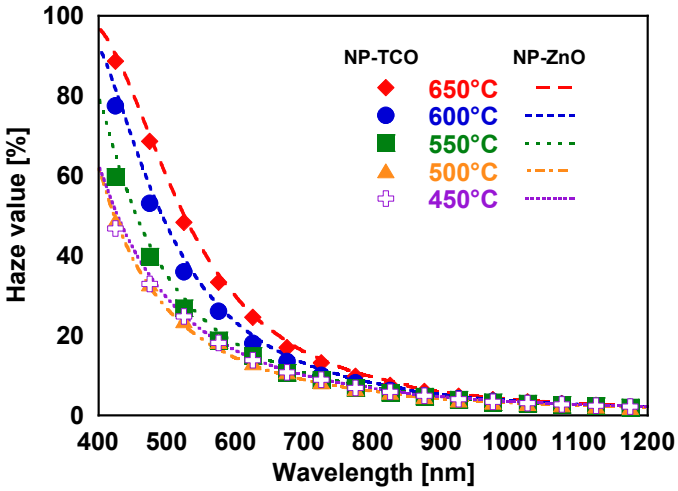

図 5.30　stacked NP-TCO 基板における NP-ZnO 層の焼成温度を変えた場合でのヘイズ率スペクトルの比較. また、参考として下地層である NP-ZnO 層のヘイズ率スペクトルを破線により示した.

て用いた NP-ZnO 層におけるヘイズ率スペクトルの値と高い一致を示した。その結果、stacked NP-TCO 基板を構成する NP-ZnO 層の焼成温度を 450 [°C] から 650 [°C] へと増加させた場合において、波長 550 [nm] におけるヘイズ率の値が約 20 [%] から 40 [%] へと大きく向上した。このヘイズ率の比較より、stacked NP-TCO 基板の光散乱特性が下地である NP-ZnO 層の光散乱性により決定されていることを示した。また以上の結果より、stacked NP-TCO 基板を構成する NP-ZnO 層の光散乱性を増加させることによって、薄膜シリコン太陽電池内部における光路長の更なる増加が可能であることを示した。

まとめ

本章では、電極基板表面に形成されている凹凸構造に起因した薄膜 Si 系太陽電池内部におけるキャリアの再結合損失低減を目的として、平坦かつ光散乱性を有する TCO 基板の形成手法確立に関しての検討を行った。光学構造として、TCO 膜とガラス基板との間に光散乱性を有する金属酸化物微粒子層を形成し、TCO 表面に急峻な凹凸構造を形成することなく、高い光散乱性を有する TCO 基板の作製を試みた。

はじめに、ガラス基板上における光散乱層として NP-ZnO 層の形成を行い、その物理的評価を行った。NP-ZnO 微粒子層はスピンコーティング法により形成した。形成した NP-ZnO 層の膜厚はスピンコーティング速度の減少に伴い増加する傾向を示した。また、透過率スペクトルの干渉および断面 SEM 測定の結果より、NP-ZnO 層が内部に多くの空隙を内包し、約 1.55 の屈折率を有していることを確認した。また、ヘイズ率測定の結果から、NP-ZnO 層の光散乱性が、微粒子層の膜厚および微粒子層を構成する粒径の増加に伴い大きく向上す

ることを示した。

微粒子層上へと AZO 膜を製膜した場合において、AZO 膜表面にクラックの発生を確認した。また、その原因が AZO 膜内部における応力にあることが予想し、ITO 膜をバッファ層として微粒子膜上へと形成することによって内部応力の緩和を試みた。ITO バッファ層を形成した結果、AZO 膜表面のクラック発生を抑制することに成功した。また、NP-TCO 基板における各物理特性が、下地である ITO 膜の膜厚に大きく影響を受けていることを示した。特に、ITO バッファ膜厚を 10 [nm] とした場合において、波長 400-1200 [nm] における約 80 [%] の光透過性および下地として用いた NP-ZnO 層と同様のヘイズ率値である約 25 [%]（焼成温度 500 [°C]、λ = 550 [nm]）を得た。一方、その表面 RMS 値は約 32 [nm] であり、下地として用いた NP-ZnO 層表面の形状に依存した比較的高い値を示した。

金属酸化物微粒子を用いた TCO 基板の更なる平坦性向上を図るために、構成粒径 18 [nm] の NP-TiO_2 層を表面平坦層として NP-ZnO 層上へと積層させ、stacked NP-TCO 基板の作製を行った。NP-TiO_2 層はスキージ法を用いて形成を行った。形成した NP-TiO_2 層は、その屈折率の値は NP-ZnO 層よりも高い 1.70 を示した。NP-ZnO 層上への NP-TiO_2 層形成後、stacked NP-TCO 基板の表面 RMS 値は約 10 [nm] と高い平坦性を示した。また、NP-TiO_2 層を形成したことによる電極基板の電気的特性に大きな影響は見られていないことから、stacked NP-TCO 基板におけるヘイズ率スペクトルの値が AZO 膜の下地として用いた微粒子層の光散乱性により決定されることを示した。

作製した stacked NP-TCO 基板上に a-Si:H 薄膜太陽電池の形成を行った場合において、微粒子層の形成を行っていない AZO 単層膜基板上の太陽電池に比べて電流密度の向上を確認した。また、その開放電圧の値は凹凸構造を有する Asahi-VU 基板を用いた場合に比べて高い値を示し、AZO 単層膜基板と同程度の値を示した。この結果から、ガラス基板上へと微粒子光散乱層を形成することにより、太陽電池の開放電圧等の値を低下させることなく電流密度の値を向上することが可能であり、太陽電池の発電特性を向上することが可能であることを示した。

また、NP-ZnO 層の構成粒径を変えた場合における stacked NP-TCO 基板の作製結果についても言及した。その結果、stacked NP-TCO 基板における表面 RMS および抵抗率の値を増加させることなく、波長 550 [nm] におけるヘイズ率の値を 20-40 [%] の間で変化させることに成功した。またこの結果から、stacked NP-TCO 基板上に形成される薄膜 Si 系太陽電池の更なる高効率化および薄膜化に向けた可能性を示した。

参照文献

1. H. Sakai, T Yoshida, T. Hama, Y. Ichikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.,* **29**, 630-635 (1990).
2. H. B. T. Li, R. H. Franken, J. K. Rath, R. E. I. Schropp, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 338-349 (2009).
3. M. Python, E. V. Sauvain, J. Bailat, D. Domine, L. Fesquet, A. Shah, C. Vallif, *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 2258-2262 (2008).
4. M. Python, O. Madani, D. Domine, F. Meillaud, E. V. Sauvain, C. Ballif, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 1714-1720 (2009)
5. T. Matsui, M. Tsukiji, H. Saika, T. Toyama, H. Okamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **299-302**, 1152-1156 (2002).
6. J. Cox, A. J. DeWeerd, J. Linden, *Am. J. Phys.*, **70**, 620-625 (2002).
7. F. Bohren, D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, pp.132-134, Wiley New York (1983).
8. M. Hu, K. Giapis, D. Poulikakos, *Appl. Phys. Lett*., **98**, 211904 (2011).
9. O. Berger, D. Inns, A. Aberle, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1215-1221 (2007).
10. Q. Huang, Y. Liu, S. Yang, Y. Zhao, X. Zhao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **103**, 134-139 (2012).
11. E. Ando, M. Miyazaki, *Thin Solid Films*, **392**, 289-293 (2001).
12. S. Takayama, T. Sugawara, A. Tanaka, T. Himuro, *J. Vac. Schi. Technol*. **A 21**, 1351-1354 (2003).
13. H. Karzel, U. Potzel, W. Potzel, J. Moser, C. Schafer, M. Steiner, M. Peter, A. Kratzer, G. Kalvius, *Mater. Sci. Forum*, **79/82**, 419-426 (1991).

第 6 章　球状シリカ粒子および液体ガラスを用いたガラス基板上への凹凸構造形成

はじめに

本章では、薄膜 Si 系太陽電池において光吸収感度の低い近赤外領域における光吸収損失低減を目的とした電極基板上への凹凸構造形成に関して記述した。

近赤外領域の光を太陽電池内部において十分に吸収させるためには、近赤外領域において高い光散乱性を有する TCO 基板の作製が重要となる。通常、近赤外領域において高い光散乱性有する TCO 基板を作製するためには、散乱させたい光の波長域と同程度のサイズを有する凹凸構造を電極の表面に形成する必要がある。一般的な凹凸構造の形成手法としては、電極製膜雰囲気中への不純物ガスの導入[1-5]、薬剤やプラズマ処理による電極もしくは支持基板表面のエッチング処理[5-10]、等が挙げられる。しかし、これらの手法を用いて凹凸構造を有する TCO 基板を作製する場合、

i. 形成することのできる凹凸構造のサイズに限度
ii. 大面積基板上への均一な凹凸形成が困難
iii. 試料作製手順の複雑化、もしくは高価な真空装置等を使用することによる電極基板における製造コストの向上

といった点が問題となる。特に、商業化という観点においては、問題（ii）および（iii）の改善が重要となる。

本研究では、低い製造コストかつ大面積基板への応用が可能であることから、球状シリカ微粒子および市販の液体状ガラス溶媒（以下、液体ガラス）を用いてガラス基板表面に微細な凹凸構造を形成し、その凹凸構造上に電極として TCO 薄膜を形成することによって、近赤外領域において高い光散乱性を有する TCO 基板の作製を試みた。

6.1　液体ガラス

本研究で使用した液体ガラスについて簡潔に説明する。

近年、コーティング剤の一つとして液体ガラスが注目されている。液体ガラスとは、常温において液状を保った石英ガラスを含む溶液の総称であり、塗布後、室温・大気圧下において乾燥させることにより、非晶質のガラス膜を塗布面へと形成することが可能である。液体ガラスは主にケイ素系化合物を主成分とする無機材料とアルコールの溶剤により構成されており、有害な化学物質を含んでおらず無毒である。液体ガラスの固化は大気中に存在する

水蒸気と液体ガラスの主成分であるケイ素系化合物の反応によって進行する。常温下での液体ガラスの固化は約 1 週間程度の時間を必要とするが、加熱処理を施すことにより固化に要する時間を大幅に短縮することが可能である。形成されたガラス面は、耐摩耗性、耐腐食性および高温耐性に優れ、高い光透過性を示すことから、木材やコンクリートなどの保護膜や、半導体素子における絶縁膜等として幅広い分野での応用が期待されている。

6.2　試料の作製

本節では、試料の作製手順について記述を行う。図 6.1 に試料の作製行程を示す。本研究におけるガラス基板上における凹凸構造の形成は、シリカ粒子をガラス基板上へと配置させ、そのシリカ粒子を液体ガラスによってコーティングすることによって行った。なお、シリカ粒子および液体ガラスのガラス基板上への塗布にはスピンコート法を用いた。図の各工程について説明する。

a.　はじめに、シリカ粒子を分散溶媒中へと分散させ、シリカ粒子分散溶媒を作製する。本研究において、混合するシリカ粒子には宇部エクシモ製球状シリカ粒子ハイプレシカを使用し、分散溶媒の分散媒および分散剤にはそれぞれ脱水イソプロピルアルコールおよびアセチルアセトンを使用した。シリカ粒子を分散溶媒中へと混合後、超音波破砕機を用いた分散処理によりシリカ粒子分散溶媒の形成を行った。シリカ粒子の分散処理は、出力を 350 [W]、および分散時間を 10 分間とした。

b.　シリカ分散溶媒作製後、ガラス基板上への分散溶媒の塗布を行った。その際、スピンコーティング速度を 1500-8000 [rpm] の間で変えることによって、シリカ粒子のガラス基板表面に対する被覆率を変化させた。シリカ分散溶媒の塗布後、大気中にて乾燥することによって分散溶媒を揮発除去し、ガラス基板上へとシリカ粒子を配置させた。

c.　シリカ粒子が配置されたガラス基板上へと液体ガラス（Liquid Glass G type、（有）成瀬製畳）を塗布することにより、シリカ粒子を含むガラス表面全体を液体ガラスによりコーティングした。その際、スピンコーティング速度を変えることによって、液体ガラス層の厚みを変えた試料を作製した。

d.　液体ガラス塗布後、70 [°C] に保った恒温乾燥機中において 2 時間の乾燥処理を行った。この乾燥工程により、液体ガラス中に存在する溶媒を揮発させた。その後、450 [°C] に保った電気炉中において 2 時間の焼成処理を施すことによって液体ガラスを固化させ、ガラス基板表面に凹凸構造を有する LG 層を形成させた。

e.　形成した凹凸構造上へと RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて AZO 薄膜の製膜を行うことにより、表面に凹凸構造を有する TCO 基板を作製した。AZO 膜の製膜条件には表 4-1(1) の条件を使用した。

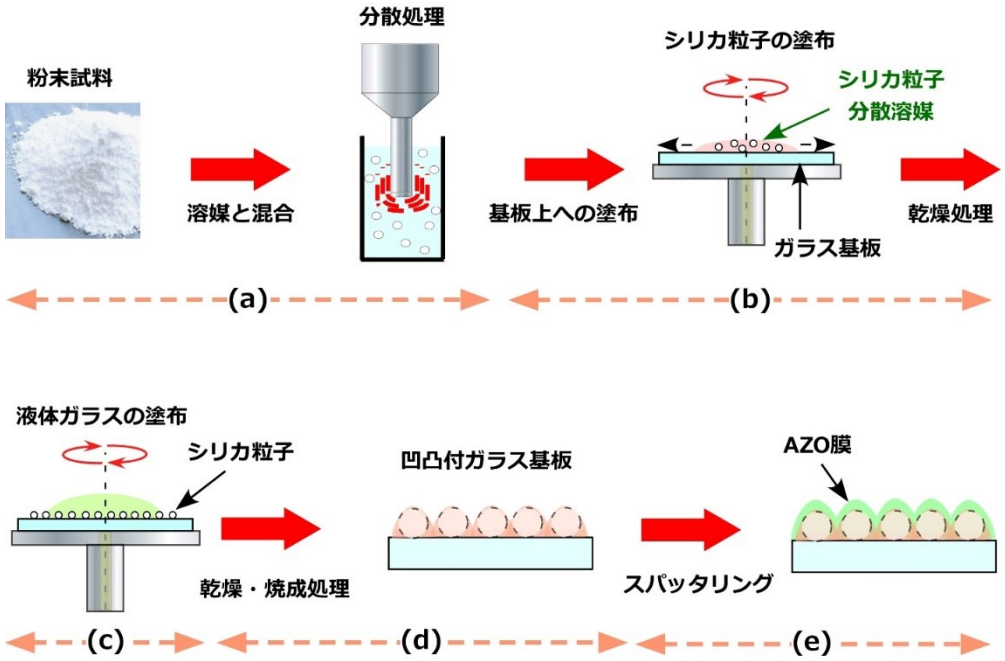

図 6.1　シリカ粒子および液体ガラスを用いた凹凸付 TCO 基板の作製行程

6.3　液体ガラスを用いて形成したガラス膜上に製膜した AZO 薄膜

液体ガラスを用いて形成したガラス層（以下、LG 層）上へと製膜した AZO 薄膜の光学的および電気的特性の評価を行い、下地とした LG 層が AZO 膜の特性に与える影響について調べた。なお、下地とする LG 層は、8000 [rpm] のスピンコーティング速度にてガラス基板（Eagle XG、Corning）上に液体ガラスを塗布したものを使用し、AZO 膜の膜厚を 1200 [nm] とした。図 6.2 に LG 膜上へと製膜した AZO 薄膜の透過率スペクトルを示す。また、表 6.1 にホール効果測定および XRD 測定の結果より得た試料の抵抗率、キャリア密度、ホール移動度および ZnO の（002）面における結晶粒子径をそれぞれ示す。なお、比較として AZO 単層膜における透過率スペクトルおよび各特性の値を併せて示した。

図 6.2 より、本研究において作製した LG 膜上の AZO 薄膜は可視光から近赤外領域までにかけて 80 [%] 以上の高い光透過性を有していることが確認できる。また、その光透過性は、同様の条件にて製膜された AZO 単層膜と高い一致を示した。

ホール効果測定の結果、LG 膜上の AZO 膜から抵抗率約 6.28×10^{-4} [Ωcm]、キャリア密度約 3.59×10^{20} [cm^{-3}] およびホール移動度約 27.7 [cm^2/Vs] を得た。一方、AZO 単層膜における抵抗率、キャリア密度、およびホール移動度の値はそれぞれ約 6.47×10^{-4} [Ωcm]、3.36×10^{20} [cm^{-3}] および 28.7 [cm^2/Vs] であった。これらの比較から、LG 膜を下地として形成した場合、AZO 膜のキャリアの移動度がわずかに減少することがわかった。LG 層の有無に応じて AZO 膜の（002）面を構成する結晶子径が 83.7 [nm] から 82.1 [nm] へと減少しているこ

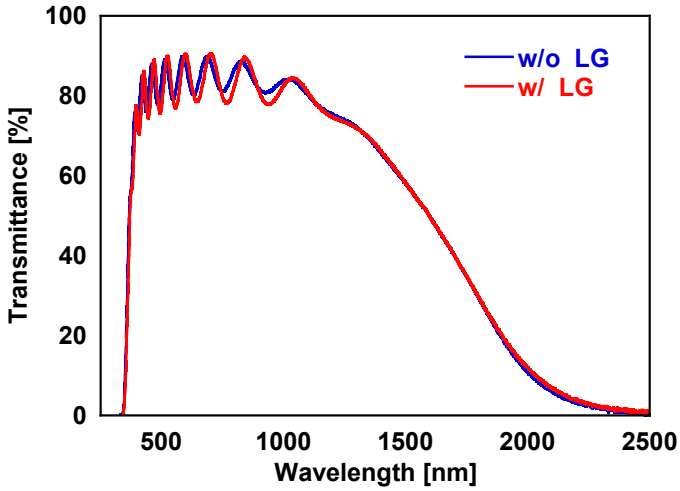

図 6.2　液体ガラスにより形成した液体ガラス層（LG 層）の有無における AZO 膜の透過率スペクトルの比較

表 6.1　LG 層の有無における AZO 膜の電気手的特性および（002）面における結晶子径の比較. AZO 膜の膜厚は 1200 [nm] とした.

LG 層	抵抗率 [Ωcm]	キャリア密度 [cm^{-3}]	ホール移動度 [cm^2/Vs]	結晶子径 [nm]
あり	6.28×10^{-4}	3.59×10^{20}	27.7	82.1
なし	6.47×10^{-4}	3.36×10^{20}	28.7	83.7

とより、この AZO 膜におけるホール移動度の減少は結晶性の低下に要因があると考えられる。一方、LG 層を下地として用いたことにより、AZO 膜中におけるキャリア密度の値が増加し、その結果、LG 層上に形成した AZO 膜の抵抗率はわずかに減少する傾向を示した。しかし、これら電気的特性の変化は微々たるものであり、太陽電池の電極基板として用いた場合にはほぼ無視できる範囲の差であると考えられる。

以上の結果より、LG 層の形成は AZO 膜の光学的および電気的特性に大きく影響を与えず、透明電極層の下地として応用可能であることを示した。

6.4　異なるシリカ粒径における光散乱特性の変化

シリカ粒子および液体ガラスを使用することによって凹凸構造を形成するにあたり、シリカ粒子における光の散乱特性を評価することは非常に重要である。本節では、異なる粒径を有するシリカ粒子をガラス基板上へと塗布し、そのヘイズ率を比較することよって、シリカ粒径および散乱の影響を受ける光の波長域との相関性を調査した。また、ガラス基板上へと被覆したシリカ粒子上へ LG 層を形成した場合における散乱波長域の変化についても併せて評価した。

シリカ粒子の粒径による光散乱性の違いを評価するため、ガラス基板上へ異なる粒径を有するシリカ粒子を塗布し、そのヘイズ率を比較した。シリカ粒子の粒径としては 500、1000、2000 および 3000 [nm] のものを使用した。各シリカ粒子は、2-プロパノール溶媒中における質量比が 5 [wt%]となるように混合および超音波処理し、分散溶媒を作製した。ガラス基板上へのシリカ分散溶媒の塗布にはスピンコーティング装置を使用し、回転速度 2000 [rpm] の条件にてシリカ粒子をガラス基板上へと被覆した。

図 6.3 にガラス基板表面に塗布したシリカ粒子の粒径を変えた場合における表面 SEM 画像の比較を示す。図から、本研究で使用したシリカ粒子の形状が高い真球性を有しており、各粒径においてその偏差が非常に小さいことが確認できる。

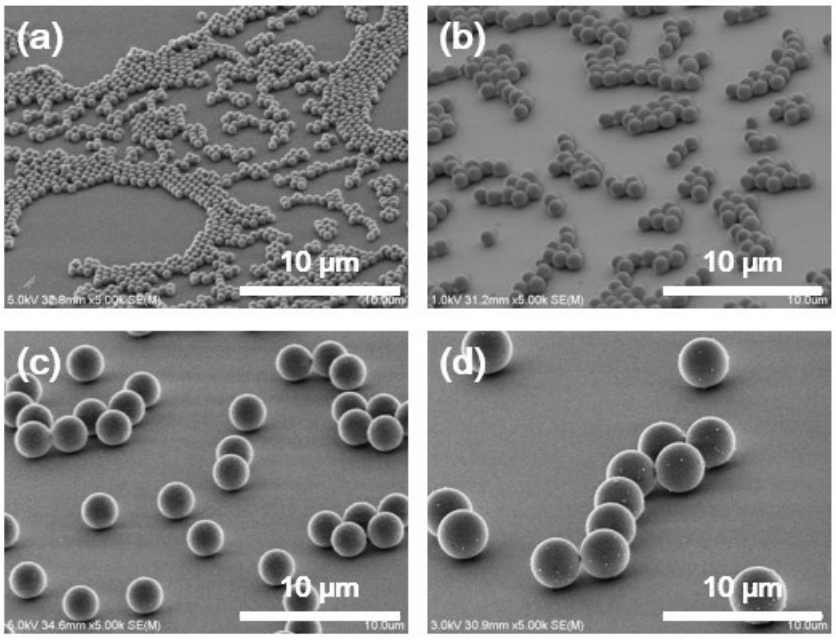

図 6.3　ガラス基板上に塗布した粒径の異なるシリカ粒子の SEM 画像比較；(a) 500 [nm]、(b) 1000 [nm]、(c) 2000 [nm] および(d) 3000 [nm]. すべてのシリカ分散溶媒は混合したシリカ粒子の質量比を 5 [wt%] とし、スピンコーティング速度 2000 [rpm] の条件にてガラス基板上へと塗布した.

各シリカ粒径における光散乱性を評価した。図 6.4(a) にガラス基板上へと被覆するシリカ粒子の粒径を変えた場合におけるヘイズ率スペクトルの比較を示す。なお、粒径および粒子数による光散乱量の違いを考慮し、ヘイズ率スペクトルの値は最大値を 1 として規格化した。図より、ガラス基板上に被覆するシリカ粒子の粒径を変えた場合、シリカ粒子の粒径の増加に従い、最も強く散乱の影響を受ける光の波長域が長波長側へと推移することを確認した。LG 層形成後においても、シリカ粒子の粒径と散乱波長域とには同様の傾向がみられた。図 6.4(b) に LG 層形成後における各シリカ粒径でのヘイズ率スペクトルの比較を示す。なお LG 層はスピンコーティング速度 8000 [rpm] にてシリカ粒子上へと塗布した後、乾燥および焼成処理することによって形成した。LG 層形成後においても、LG 層内部に内包されたシリカ粒子の粒径の増加に応じ、強く散乱の影響を受ける光の波長域が長波長側へと推移する傾向がみられた。また LG 層形成前に比べ、強く散乱の影響を受ける光の波長域は短波長側へと移動した。この散乱波長域の短波長側への移動は、シリカ粒子の全体もしくは一部が塗布した LG 層中に取り込まれたことにより、凹凸構造のアスペクト比が減少し、生じたものと考えられる。

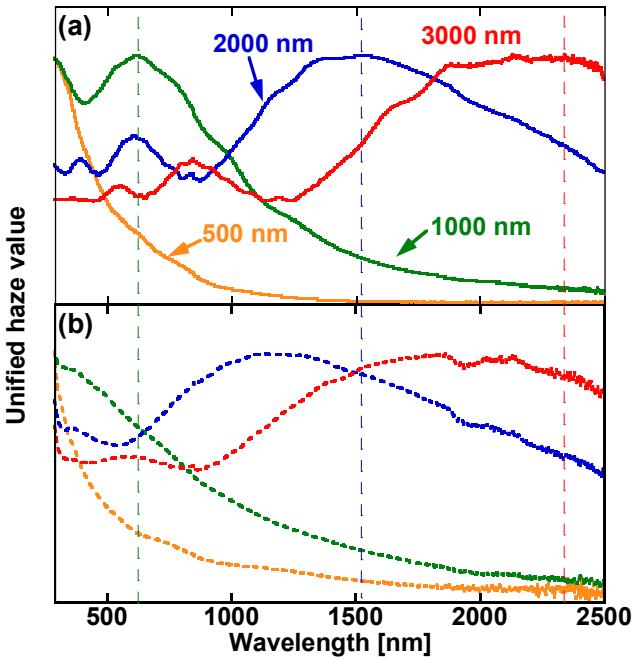

図 6.4　シリカ粒子の粒径を 500、1000、2000 および 3000 [nm] と変えた場合における光散乱特性の変化；(a) シリカ粒子単層膜および (b) シリカ粒子上への LG 層形成後におけるヘイズ率スペクトルの比較.

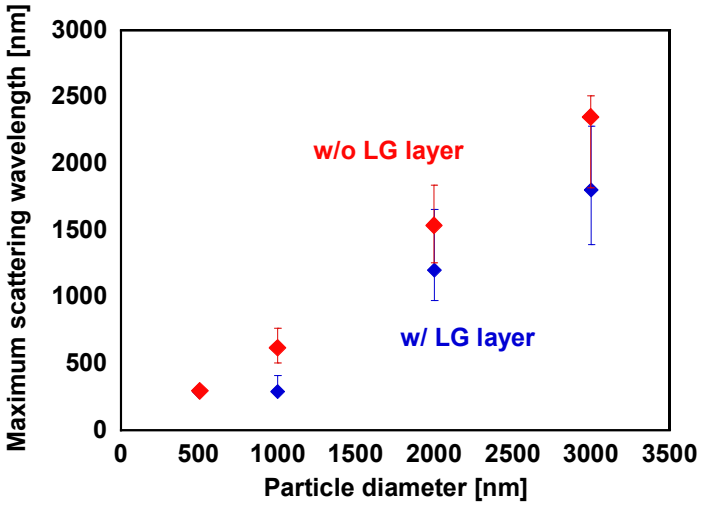

図 6.5　LG 層形成前後における最大散乱波長のシリカ粒子径依存性. 各試料において、規格化されたヘイズ率の値が 0.9 以上となる波長域をエラーバーとして示した.

次に、シリカ粒子の粒径と最も強く散乱の影響を受ける光波長域の相関性を評価した。図 6.5 に各試料においてシリカ粒子の粒径を増加した場合におけるヘイズ率の最大値を示した波長（最大散乱波長）の推移を示す。横軸にシリカ粒子の粒径、縦軸にヘイズ率のピーク波長を示した。また、規格化後においてヘイズ率の値が 0.9 以上となる光の波長域を各データ点におけるエラーバーとして併せて図示した。図より、シリカ粒子単層膜における最大散乱波長およびその広がりはシリカ粒子の粒径に比例して増加する傾向を示していることがわかる。この結果は、(3-7) 式に示したミー散乱による散乱性と同様の傾向を示す。また、各シリカ粒径における最大散乱波長は用いたシリカ粒子の粒径に比べてわずかに低い値を示す傾向がみられた。LG 層形成後においても同様の傾向がみられ、シリカ粒子の粒径が 1000 [nm] 以上において、その最大散乱波長の値はシリカ粒径に比例して増加した。以上の結果は、シリカ粒子の粒径を変えることにより任意の波長域において高い光散乱性を有する凹凸構造が形成可能であることを示す。

6.5　凹凸構造を形成した液体ガラス層上への AZO 膜製膜

6.4 にて作製した球状シリカ粒子を内包する LG 層上に導電層として AZO 膜を製膜し、凹凸構造を有する TCO 基板の作製を試みた。本研究において、LG 層中に内包させるシリカ粒子の粒径としては、LG 層塗布後において近赤外領域の光に対し高い散乱性を示す粒径 2000 [nm]のシリカ粒子を用いた。表 6.2 に本節において評価を行った球状シリカ粒子を内包した LG 層を有する AZO 基板（以下、AZO-SSP 基板）の形成条件を示す。球状シリ

カ粒子は、2-プロパノールを主成分とする分散溶媒中へと質量濃度 30 [wt%]で分散させた。作製した分散溶媒はガラス基板上にスピンコーティング速度 8000 [rpm] の条件で塗布した。ガラス基板上へのシリカ粒子被覆後、液体ガラスをスピンコーティング速度 8000 [rpm] の条件で塗布し、凹凸構造を有する LG 層を形成した。形成した凹凸構造を有する LG 層上へは導電層として膜厚約 1000 [nm]の AZO 膜を製膜し、近赤外領域において高い光散乱性を有する AZO-SSP 基板を作製した。

図 6.6(a-c) は AZO-SSP 基板における各形成行程での表面 SEM 画像の比較である。それぞれ (a) ガラス基板上へ被覆された球状シリカ粒子、(b) シリカ粒子上へと形成した LG 層および (c) 形成した凹凸基板上に製膜した AZO 膜を示す。図 6.6(a) より、ガラス基板表面が高い真球性を有するシリカ粒子によって被覆されていることが確認できる。また、図 6.6(b) から、シリカ粒子上へ液体ガラスの塗布および固化を行うことにより、半球状の凹凸構造を有する滑らかな LG 層がガラス基板表面に形成されていることがわかる。さらに、AZO 膜の製膜後、その凹凸構造の形状に大きな変化がみられないことが図 6.6(c) において確認された。AFM 測定によって試料表面の RMS 値を評価したところ、図 6.6(c) に示した試料より約 612 [nm] の値が得られ、ガラス基板上に直接製膜した AZO 膜の RMS 値（約 7 [nm] ）と比較して非常に高い値を示した。この結果は、LG 層中に球状シリカ粒子を内包させることにより、試料表面の粗さを大幅に向上可能であることを示す。一方、図 6.6(b) に示した下地の LG 層における RMS 値は 713 [nm] であり、AZO 膜の製膜により RMS

表 6.2　シリカ粒子を内包した LG 層を有する AZO 基板（AZO-SSP 基板）の作製条件

シリカ粒子の塗布	
	シリカ粒子：ハイプレシカ
	粒径：2000 [nm]
	質量比：30 [wt%]
	分散溶媒：2-プロパノール
	分散媒：アセチルアセトン
	回転速度：8000 [rpm]
LG 層の形成	
	溶媒：Liquid glass G-type
	回転速度：8000 [rpm]
	乾燥：70 [°C] 2 時間
	焼成：450 [°C] 2 時間
AZO 膜の製膜	
	膜厚：1000 [nm]
	製膜条件：表 4.1(1)を参照

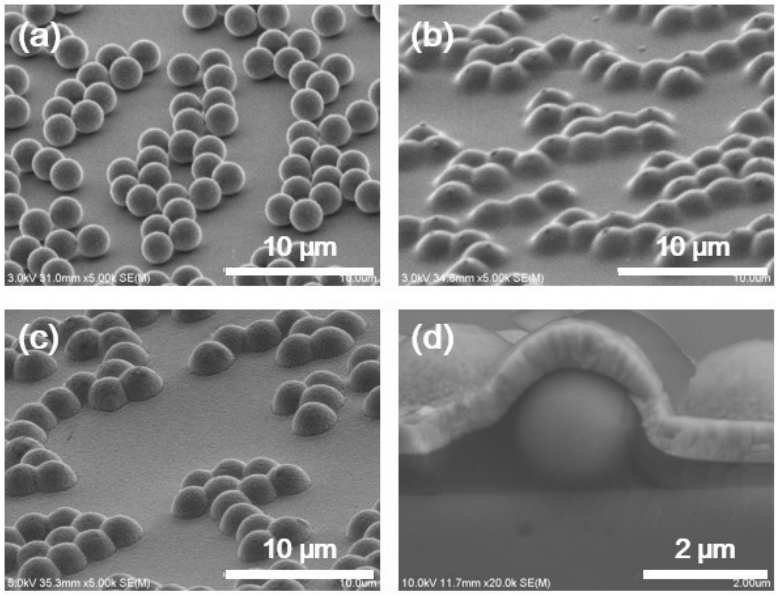

図 6.6　AZO-SSP 基板形成行程における (a) ガラス基板上に塗布した球状シリカ粒子、(b) シリカ粒子の上から塗布した LG 層および (c) 凹凸構造を有する LG 層上へと製膜した AZO 膜の表面 SEM 画像の比較. また、(d) に形成した AZO-SSP 基板の断面 SEM 画像を示した.

値の減少がみられた。この RMS 値の減少は、AZO 膜の製膜によりシリカ粒子間に存在する隙間が充填され、基板表面に形成された凹凸構造の高低差が減少したために生じたものと考えられる。図 6.6(d) は作製した AZO-SSP 基板における断面 SEM 画像を示す。図から、ガラス基板上に形成された LG 層および AZO 膜により、ガラス基板とシリカ粒子との間に存在する隙間が充填され、丸みを帯びた滑らかな凹凸構造がその表面に形成されていることを確認できる。

ホール効果測定の結果、キャリア密度およびホール移動度の値としてそれぞれ 3.0×10^{20} [cm^{-3}] および 9.13 [cm^2/Vs] が得られた。この AZO-SSP 基板における電気的特性は、ガラス基板上に直接形成した AZO 単層膜の値（3.4×10^{20} [cm^{-3}] および 28.7 [cm^2/Vs] ）に比べて低いキャリア移動度を示した。その結果、AZO 単層膜における抵抗率の値が 6.5×10^{-4} [Ωcm] であるのに対して、AZO-SSP 基板の抵抗率は 2.3×10^{-3} [Ωcm] と高い値を示した。この AZO-SSP 基板におけるキャリア移動度の低下は、半球状の凹凸構造上に製膜した AZO 膜の膜厚にムラが存在し、内部におけるキャリア移動の阻害が発生したために生じたものと考えられる。

次に、形成した AZO-SSP 基板における光学特性を評価した。図 6.7(a) に液浸法によって得た AZO-SSP 基板の透過率スペクトルを示す。また、比較としてガラス基板上に直接製膜した AZO 単層膜の透過率スペクトルを併せて示した。図より、作製した AZO-SSP 基板は波長 400-1200 [nm] において 80 [%] 以上の高い光透過性を示すことが確認できる。また、AZO 単層膜における光透過性と比較した場合、波長 300-1000 [nm] において 1-3 [%] 程度の透過率の減少がみられた。この光透過性の減少は、強く散乱の影響を受けた光の一部が基板端より離脱することによって生じたものと考えられる。次に、AZO-SSP 基板における光散乱性について評価した。AZO 製膜前後におけるヘイズ率スペクトルの比較を図 6.7(b) に示

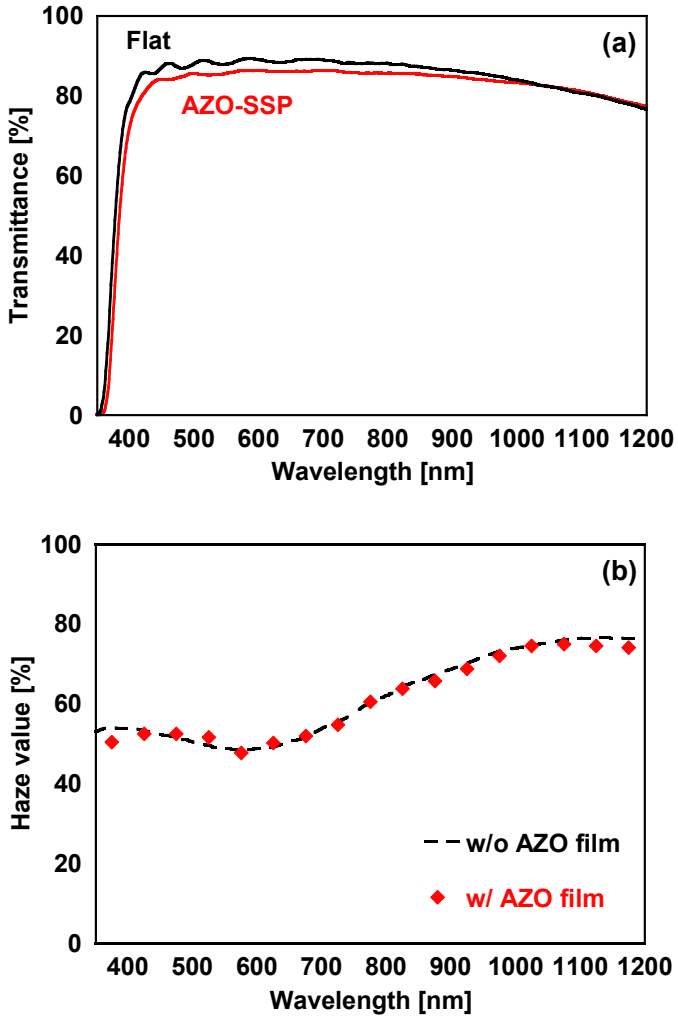

図 6.7　シリカ塗布時におけるスピンコーティング速度を 8000 [rpm] とした場合における AZO-SSP 基板の光学特性：(a) 液浸法を用いて測定した AZO-SSP 基板および AZO 単層膜における透過率スペクトルの比較、(b) AZO 膜製膜前後における球状シリカ粒子を内包した LG 層のヘイズ率スペクトルの比較.

す。図より、作製した AZO-SSP 基板は、波長 400-1200 [nm] においてヘイズ率 50 [%] 以上の高い光散乱性を示し、特に、波長 1000 [nm]以降においてヘイズ率 70 [%] 以上の非常に高い光散乱性を示していることを確認した。また、LG 層のヘイズ率スペクトルとの比較から、そのヘイズ率スペクトルは AZO 製膜前後において大きな差がみられないことを示した。これらの結果より、本研究において形成した AZO-SSP 基板が高い光透過性および散乱性を有しており、その光散乱性は AZO 膜の下地であるシリカ粒子を内包した LG 層により決定されていることを示した。

6.6　シリカ粒子の被覆率を変えた電極基板の作製

6.5 の結果より、球状シリカ粒子を内包した LG 層が近赤外領域において高い光散乱性を有しており、またそのヘイズ率の値が AZO 製膜前後において大きく変化しないことを示した。本節では、AZO-SSP 基板におけるさらなる光散乱性の向上を目的として、ガラス基板表面におけるシリカ粒子の表面被覆率を変えた場合での各物性値の変化について評価し、その結果についてまとめる。

6.6.1　スピンコーティング速度を変えた場合におけるシリカ粒子の表面被覆率

はじめに、シリカ粒子塗布時におけるスピンコーティング速度を変えることにより、ガラス基板表面においてシリカ粒子の占める面積の異なる試料を作製し、その面積比よりシリカ粒子の表面被覆率を導出した。図 6.8 にガラス基板表面へのシリカ粒子塗布時において、シリカ粒子分散溶媒のスピンコーティング速度を 1500、2000、3000、4000、6000 および 8000 [rpm] と変えた場合における、ガラス基板上に塗布したシリカ粒子の表面 SEM 画像の比較を示す。なお、分散溶媒中におけるシリカ粒子の質量比は 30 [wt%] とした。図より、シリカ粒子分散溶媒のスピンコーティング速度を変えた場合において、スピンコーティング速度の減少とともにガラス基板上に塗布したシリカ粒子の総数が増加していることを確認した。このガラス基板上におけるシリカ粒子密度の増加は、基板回転時において分散溶媒に働く遠心力が弱まり、ガラス基板上に残留する溶媒の量が増加したために生じたものと考えられる。

次に、図 6.8 の表面 SEM 画像を用いて、各スピンコーティング速度におけるシリカ粒子のガラス基板表面に対する被覆率を算出した。なお、シリカ粒子の被覆率は SEM 画像の面積に対するシリカ粒子の占める面積の比として求めた。図 6.9 に各スピンコーティング速度におけるシリカ粒子の被覆率の推移を示す。横軸にシリカ粒子分散溶媒のスピンコーティング速度、縦軸に SEM 画像から算出したシリカ粒子の被覆率をそれぞれ示した。図から、シリカ粒子塗布時におけるスピンコーティング速度が減少するに伴い、ガラス基板表面におけるシリカ粒子の被覆率の値が大きく増加する傾向にあることを確認できる。その結果、

スピンコーティング速度を 8000 [rpm] から 1500 [rpm] へと減少させた場合において、シリカ粒子被覆率は約 22 [%] から 44 [%] へと大きく増加した。

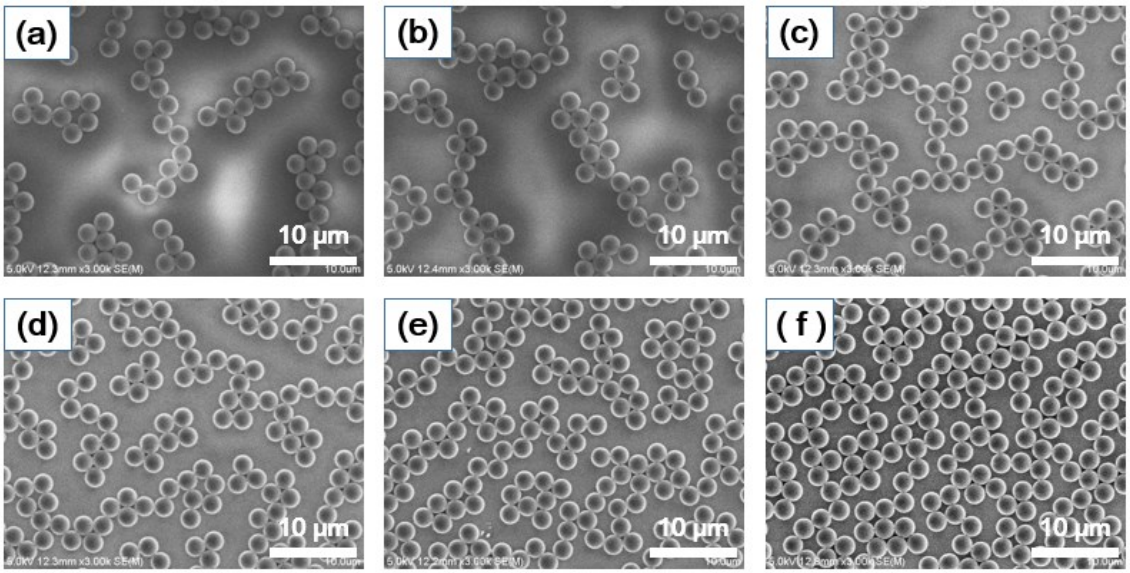

図 6.8　異なるスピンコーティング速度においてガラス基板表面に塗布したシリカ粒子の表面 SEM 画像比較 ; (a) 8000 [rpm]、(b) 6000 [rpm]、(c) 4000 [rpm]、(d) 3000 [rpm]、(e) 2000 [rpm] および (f) 1500 [rpm]. すべてのシリカ粒子は質量濃度 30 [wt%] のシリカ粒子分散溶媒を用いてガラス基板上へと塗布を行った.

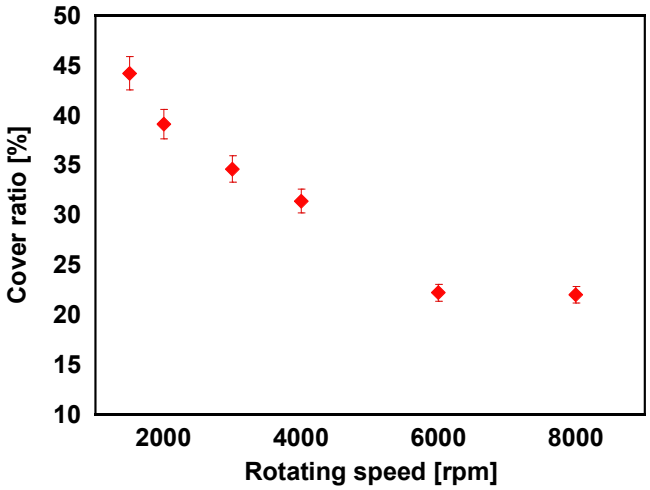

図 6.9　図 6.8 の表面 SEM 画像から算出した各スピンコーティング速度においてガラス基板上に塗布したシリカ粒子の表面被覆率の推移.

6.6.2　シリカ粒子被覆率を変えて形成した凹凸構造上への AZO 製膜

シリカ粒子被覆率の異なるガラス基板上に LG 層および AZO 膜の製膜を行い、異なる凹凸構造を有する AZO-SSP 基板の作製を行った。本項では、作製した AZO-SSP 基板におけるシリカ粒子被覆率に対する各物性値の変化を評価し、その結果についてまとめる。

a.　表面形状の評価

図 6.10 にシリカ粒子塗布時において、スピンコーティング速度を変えて作製した AZO-SSP 基板の表面 SEM 画像の比較を示す。また、参考として図 6.8 の表面 SEM 画像より算出した各試料におけるシリカ粒子被覆率の値を画像中に表記した。図より、凹凸構造を有する LG 層上へ AZO 膜を製膜することにより、2000-3000 [nm] 程度の粒径を有する半球状の大きな凹凸構造が AZO-SSP 基板表面に形成されていることが確認できる。また、シリカ粒子被覆率の増加に従い、AZO-SSP 基板表面における凹凸の総数が増加する傾向がみられた。また、シリカ粒子の増加に伴い、隣接する凹凸同士の距離が減少し、凹凸同士が結合し合い、数珠状に連なった凹凸構造を形成した。

次に、AZO-SSP 基板の表面粗さの変化を AFM 測定により評価した。シリカ粒子の被覆率を変えた場合における AZO-SSP 基板の RMS 値の推移を図 6.11 に示す。横軸に算出したガラス基板上におけるシリカ粒子の被覆率、横軸に AZO-SSP 基板表面の RMS 値を示した。図より、AZO-SSP 基板表面における RMS の値は、LG 層中に内包されたシリカ粒子の被覆

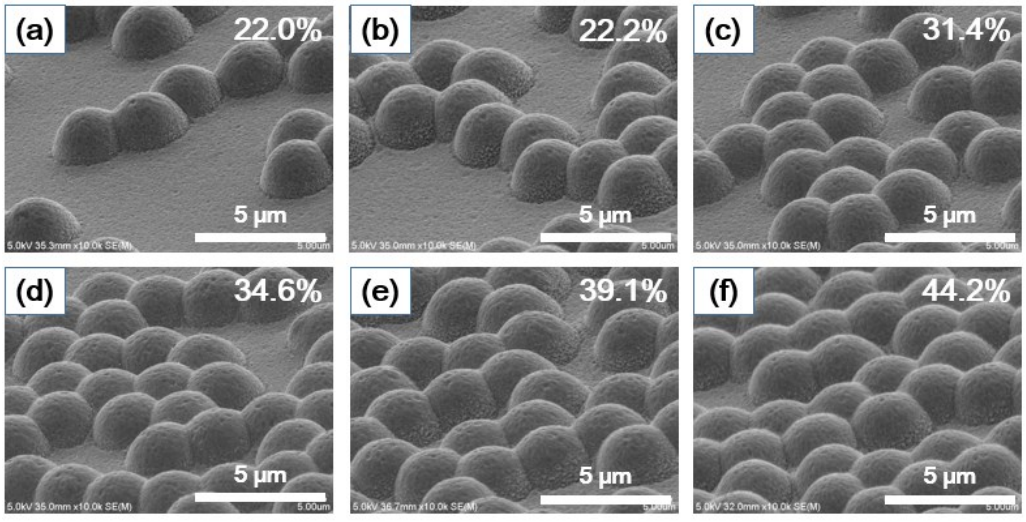

図 6.10　シリカ粒子塗布時におけるスピンコーティング速度を変えた場合における AZO-SSP 基板の表面 SEM 画像の比較；(a) 8000 [rpm]、(b) 6000 [rpm]、(c) 4000 [rpm]、(d) 3000 [rpm]、(e) 2000 [rpm] および (f) 1500 [rpm].　参考として各試料におけるシリカ粒子の表面被覆率を画像中に表記した.

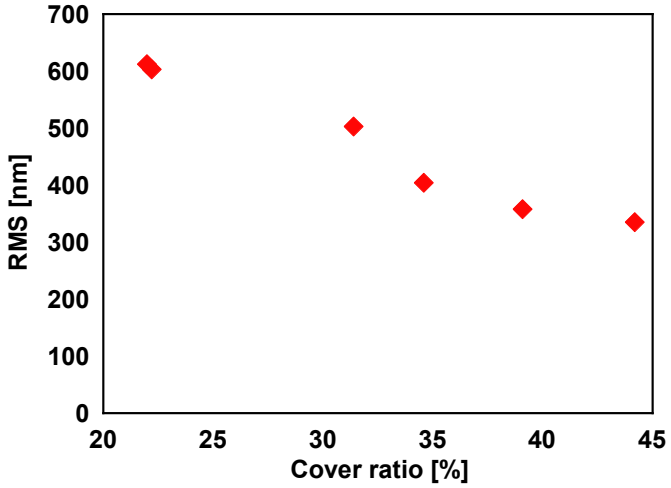

図 6.11　AZO-SSP 基板表面における RMS 値のシリカ粒子被覆率依存性

率の増加とともに大きく低下する傾向を示し、612 [nm]（被覆率 22 [%]、8000 [rpm] ）　から 335 [nm]（被覆率 44 [%]、1500 [rpm] ）に減少した。この RMS 値の減少は、ガラス基板上に被覆したシリカ粒子の総数が増加したことにより、AZO-SSP 基板表面に存在する凹凸同士の間隔およびアスペクト比の値が減少したために生じたと考えられる。

b.　電気的特性の評価

次にホール効果測定の結果から、シリカ粒子の被覆率を変えて作製した AZO-SSP 基板における電気的特性の変化を評価した。図 6.12 に作製した AZO-SSP 基板におけるキャリア密度、ホール移動度および抵抗率のシリカ粒子被覆率依存性を示す。図から、すべての試料におけるキャリア密度の値は約 3.0×10^{20} [cm^{-3}]を示し、AZO-SSP 基板を構成するシリカ粒子の被覆率に対して大きな影響を受けていないことが確認できる。一方、ホール移動度の値に関しては、シリカ粒子の被覆率に対して大きな依存性を示し、被覆率の値が 35 [%]から 44 [%] の範囲においてシリカ粒子被覆率とともに増加する傾向がみられた。その結果、シリカ粒子の被覆率が約 22 [%] (8000 [rpm])において約 9 [cm^2/Vs] を示したホール移動度の値は、被覆率 44 [%] において約 16 [cm^2/Vs] へと大きく増加した。このホール移動度の増加は、AZO-SSP 基板表面における凹凸構造の形状に起因していると考えられる。AZO-SSP 基板表面に形成された凹凸構造の半球面と平坦な面との境界において、その形状が急激に変化しており、膜内部に粒界が多く含まれていることが予想される（図 6.10）。この膜中に粒界は AZO 膜内部におけるキャリアの移動を阻害するため、シリカ粒子の被覆率が低い AZO-SSP 基板においてホール移動度の低下がみられたと考えられる。一方、シリカ粒子の被覆率を増加させた場合において、隣接する凹凸同士が結合し合うことにより、AZO-SSP 基板表面に

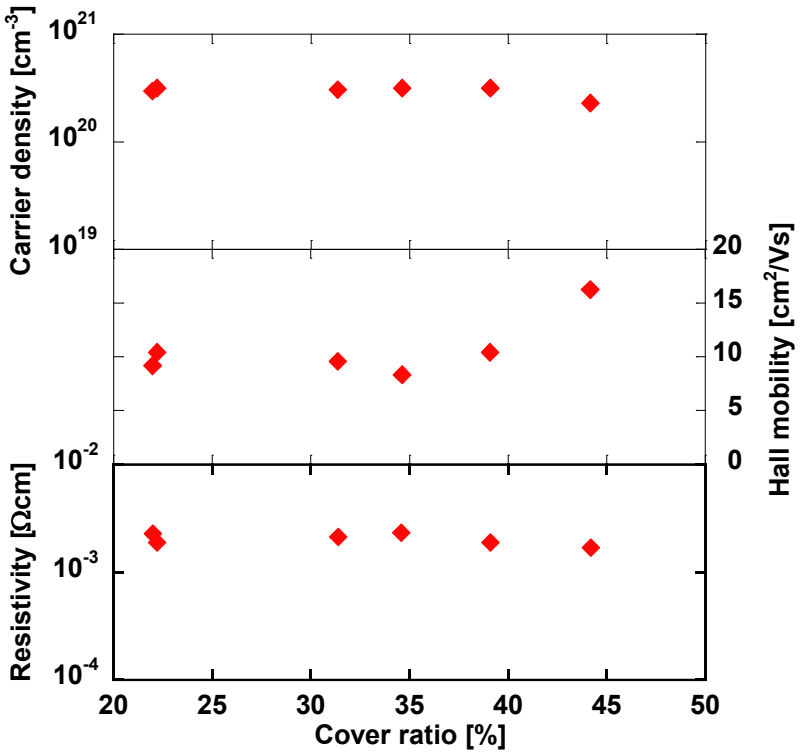

図 6.12　シリカ粒子の被覆率を変えて作製した AZO-SSP 基板におけるキャリア密度、ホール移動度および抵抗率の推移.

形成される凹凸構造はなだらかな曲線を描く。この被覆率の増加から生じる凹凸構造の変化によって、凹凸構造上に形成された AZO 膜の膜質が向上し、ホール移動度の値が増加したと予想できる。結果、ホール移動度の向上により、AZO-SSP 基板における抵抗率の値はシリカ粒子の被覆率の増加に対して減少する傾向を示し、被覆率の値が 44 [%]の AZO-SSP 基板において約 1.7×10^{-3} [Ωcm] の抵抗率が得られた。この結果は、下地として用いる LG 層の凹凸構造が、その構造上に製膜する AZO 膜の電気的特性に大きく影響を与えることを示しており、LG 層表面の RMS 値を低減させることによって AZO 膜の電気的特性を改善可能であることを示す。

c.　光学特性の評価

シリカ粒子の被覆率を変えた場合における AZO-SSP 基板の光学特性の変化を評価した。図 6.13 に液浸法を用いて測定した AZO-SSP 基板における透過率スペクトルの比較を示す。透過率スペクトルの比較から、作製したすべての AZO-SSP 基板は波長 400-1200 [nm] において 80 [%] 以上の高い透過率を示した。また、その透過率スペクトルの値はシリカ粒子の

被覆率に対して大きな依存性を示していないことを確認した。一方、AZO-SSP 基板のヘイズ率スペクトルはシリカ粒子の被覆率に対して依存性がみられた。図 6.14(a) に AZO-SSP 基板のシリカ粒子被覆率を 22-44 [%] の範囲で変えた場合におけるヘイズ率スペクトルの推移を示す。図より、シリカ粒子の被覆率を変えた場合において、AZO-SSP 基板の可視光領域と近赤外領域におけるヘイズ率スペクトルは異なる変化を示していることを確認した。可視光領域においてはシリカ粒子の被覆率の増加とともに、ヘイズ率スペクトルの値は増加する傾向を示した。一方近赤外領域において、AZO-SSP 基板のヘイズ率スペクトルはシリカ粒子被覆率が 22-35 [%] の範囲において増加示し、被覆率の値 35 [%] 以上において減少する傾向を示した。図 6.14(b) は波長 500 [nm] および 900 [nm] におけるヘイズ率のシリカ粒子被覆率依存性を示す。横軸にシリカ粒子の被覆率、縦軸にそれぞれの波長におけるヘイズ率の値を示した。シリカ粒子被覆率に対する波長 500 [nm] におけるヘイズ率の推移より、可視光領域おける AZO-SSP 基板のヘイズ率の値はシリカ粒子の被覆率に比例して増加する傾向を示した。その結果、波長 500 [nm] におけるヘイズ率の値は約 50 [%]（被覆率：22 [%] ）から 90 [%]（被覆率：44 [%] ）に大きく増加した。このヘイズ率の値は他の形成手法によって作製された微細な凹凸構造を有する TCO 基板に比べても非常に高い値を示す [1-5]。また、ヘイズ率の推移より、シリカ粒子の被覆率の値が約 50 [%] 付近において、その値が約 100 [%] に到達することが推測できる。波長 900 [nm] における AZO-SSP 基板のヘイズ率の値は、シリカ粒子の被覆率が約 20-40 [%] の範囲において、被覆率の増加とともに向上する傾向を示した。その結果、被覆率の値が約 39 [%]において最大のヘイズ率である約 90 [%] の値が得られた。一方、シリカ粒子被覆率が 39 [%] 以上の場合において、波長 900 [nm] のヘイズ率の値は減少し、被覆率 44 [%] において約 82 [%] のヘイズ率を得た。

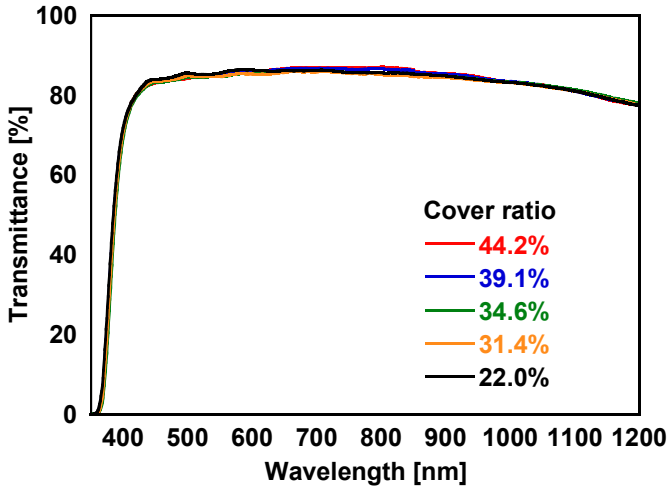

図 6.13　液浸法を用いて測定したシリカ粒子被覆率の異なる AZO-SSP 基板における透過率スペクトルの比較

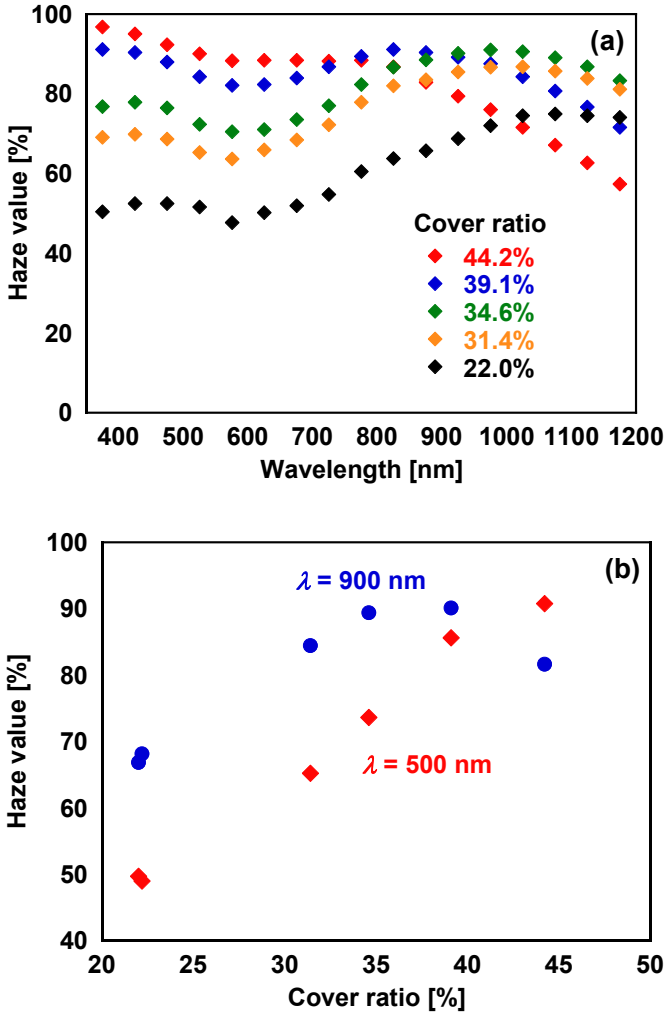

図 6.14　シリカ粒子被覆率の異なる AZO-SSP 基板における光の散乱特性：(a) ヘイズ率スペクトルの比較および (b) 波長 500 [nm] および 900 [nm] におけるヘイズ率のシリカ粒子被覆率依存性.

また、波長 900 [nm] 以降のヘイズ率スペクトルの推移より、被覆率を 44 [%] 以上とした場合にいてもヘイズ率の減少が継続すると推測できる。この光の波長域に対するヘイズ率の挙動の違いは、AZO-SSP 基板表面に形成された凹凸の総数および間隔の変化を要因として生じたものと考えられる。AZO-SSP 基板に入射した光は LG 層中におけるシリカ粒子に起因した凹凸構造により散乱の影響を受ける。一方、シリカ粒子の存在していない領域においては、製膜した AZO 膜が比較的平坦な表面構造を有するため、入射した光は大きな散乱の影響を受けることなく基板の外部へと透過する。シリカ粒子に被覆率が増加した場合、この光散乱性の低い平坦な領域の面積が減少するため、AZO-SSP 基板に入射した光の多くが散乱の影響を受ける。その結果、ヘイズ率の値は増加する。一方、シリカ粒子の被覆率を増加

させた場合において、図 6.10(f) に見られるように、隣接した凹凸同士が結合し、滑らかな落花生にも似た凹凸構造の形成が行われる。その結果、粒子間における凹凸の高低差が減少し、近赤外領域の光に対する散乱性が低下する。加えて凹凸間の間隔が狭まることにより、波長の長い光に対する散乱性の低下も加わることから、シリカ粒子の被覆率がある一定以上となった場合において、近赤外領域のヘイズ率の減少が生じたものと考えられる。

以上の結果より、ガラス基板上へと塗布するシリカ粒子の被覆率や間隔等を変えることにより、その光の透過性を損なうことなく、任意の波長域の光を強く散乱可能な凹凸構造を電極基板上へと形成可能であることを示した。

6.6.3 薄膜 µc-Si:H 太陽電池の形成

本項では、6.6.2 にて評価を行った AZO-SSP 基板上に µc-Si:H 太陽電池を形成した場合での太陽電池の発電特性について記述する。

電極基板としては、可視光領域の光に対して最も高い光散乱性を示したシリカ被覆率 44 [%] の AZO-SSP 基板を用いた。µc-Si:H 太陽電池は産業技術総合研究所において形成を行い、その構造を AZO-SSP / p-µc-SiO:H / i-µc-Si:H / n-µc-Si:H / AZO / Ag / AZO の pin スーパーストレート型とした。なお、i 層の膜厚を 1000 [nm]として形成した。また比較として、AZO-SSP 基板の代わりに AZO 単層膜基板（膜厚： 1000 [nm] ）を同じく電極基板として用いて太陽電池を形成し、発電特性を評価した。

図 6.15 に AZO-SSP 基板および AZO 単層膜基板上に形成した µc-Si:H 太陽電池の *J-V* 特性の比較を示す。また図中に、それぞれの太陽電池における発電特性の値を併せて表記した。太陽電池の *J-V* 特性より、AZO-SSP 基板を電極基板として用いた太陽電池において発電効率 5.86 [%] を得ることができ、AZO 単層膜上の太陽電池の発電効率 5.45 [%] に比べて高い値を示した。この結果から、シリカ粒子および LG 層を用いることによって形成した TCO 基板上の凹凸構造が太陽電池の変換効率向上に対して有効であることを示した。また、発電特性を比較した場合、凹凸構造を形成することによって J_{SC} の値に約 2.3 [mA/cm^2] の向上がみられた。この太陽電池における電流密度の向上は、AZO-SSP 基板表面に形成した凹凸構造により、太陽電池内部における光閉じ込め効果が向上したために生じる。一方、V_{OC} の値においても 20 [mV] 程度ではあるが向上を確認した。*J-V* 特性における V_{OC} の向上は、電極表面に存在する凹凸構造により、太陽電池を構成する各 µc-Si:H 層の結晶性が低下し、アモルファス構造寄りにその結晶構造が変異したために生じたものと思われる。また、凹凸構造の形成により、*FF* の値に約 0.08 の減少がみられた。この太陽電池における *FF* の低下は、*J-V* 特性における並列抵抗成分の低下が主な要因であることがみてとれる。この *J-V* 特性における並列抵抗成分の低下から、太陽電池内部において欠陥を介したキャリアの再結合損失が発生していることが予測できる。

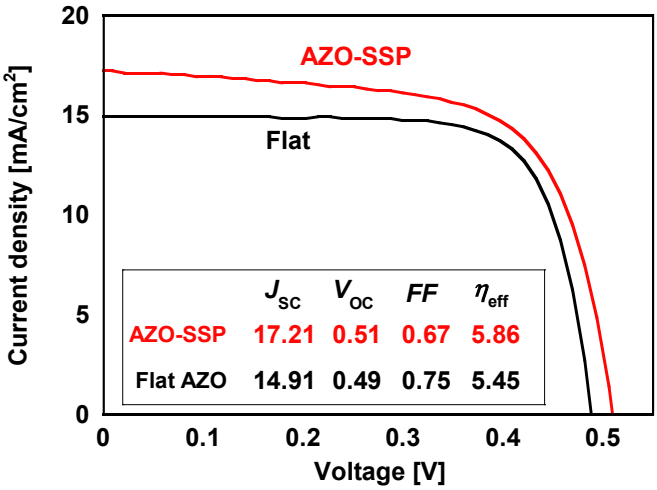

図 6.15　AZO-SSP 基板上に形成した μc-Si:H 太陽電池の *J-V* 特性. 太陽電池における i 層の膜厚を 1000 [nm] とし、参考として AZO 単層膜上に形成した太陽電池における *J-V* 特性を併せて示した. また、各電極基板上に形成した太陽電池の発電特性の値を図中に表記した.

J-V 特性における電流密度の向上が確認されたことから、AZO-SSP 基板を電極として用いた太陽電池にておいて、入射した光の吸収損失の低減が図られていることを示した。次に、太陽電池構造における反射率測定を行い、電極基板表面に凹凸構造を形成したことによる各波長域の光に対する反射損失の変化を調べた。図 6.16 に AZO-SSP 基板および AZO 単層膜基板上に形成した μc-Si:H 太陽電池における反射率スペクトルの比較を示す。横軸を光の波長、縦軸を太陽電池の電極基板側から光を入射させた場合における反射率として示した。図より、AZO-SSP 基板を電極として用いることにより、可視光から近赤外光に対する太陽電池の反射ロス低減を確認した。特に、その反射低減効果は波長 700 [nm] 以上の近赤外領域において顕著であり、AZO 単層膜基板を電極として用いた場合の反射率が約 60-80 [%] であるのに対し、AZO-SSP 基板を電極として用いた場合においては 40 [%] 以下に減少した。この結果から、本研究において形成した AZO-SSP 基板を太陽電池用電極として用いることにより、近赤外領域における太陽電池の光吸収損失を大幅に低減可能であることを示した。

次に、太陽電池へと入射した光の波長に対する、太陽電池における量子効率の評価を行った。図 6.17(a) に量子効率測定より得られた太陽電池の EQE スペクトルを示す。横軸を測定波長、縦軸を各波長における EQE の値として示した。図より、AZO-SSP 基板を電極として用いた μc-Si:H 太陽電池は、波長 700 [nm] 以上の光に対する高い外部量子効率を有していることを確認した。この近赤外領域における光吸収性の向上が、太陽電池の発電特性にお

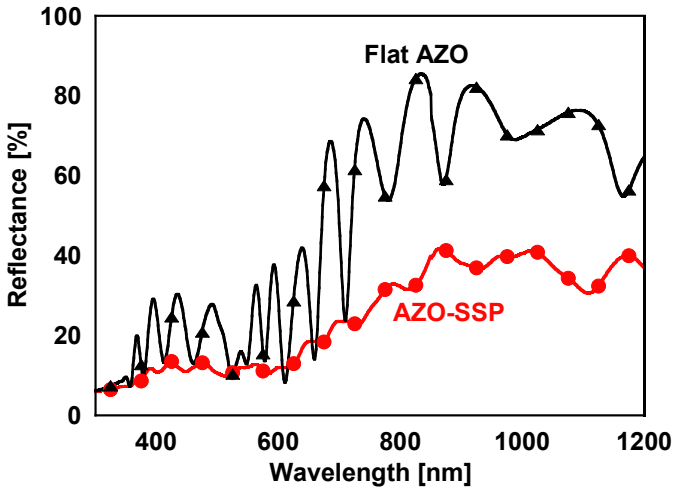

図 6.16　AZO－SSP 基板および AZO 単層膜基板上に形成した μc-Si:H 太陽電池における反射率スペクトルの比較. 太陽電池構造における i 層の膜厚には 1000 [nm] を用いた.

ける電流密度の向上に寄与しているものと考えられる。一方、波長 500-600 [nm] の範囲において、AZO-SSP 基板を用いた太陽電池における量子効率の低下がみられた。図 6.16 において、可視光領域における反射率の増加がみられていないことより、この波長領域における量子効率低下の主な要因が太陽電池内部におけるキャリアの再結合ロスにあると推測できる。そのため、太陽電池の外部量子効率および反射率スペクトルの結果より、太陽電池の内部量子効率を算出した。図 6.17(b) に太陽電池の反射率ペクトルおよび外部量子効率より算出した μc-Si:H 太陽電池における内部量子効率の比較を示す。図から、AZO-SSP 基板を電極として用いた μc-Si:H 太陽電池における波長 400-900 [nm] での内部量子効率の値が、AZO 単層膜基板を電極として用いた場合に比べて明らかに低い値を示していることが確認できる。この結果は、電極表面に凹凸構造を形成したことにより、太陽電池内部における再結合損失が増加していることを示す。このキャリア再結合損失を誘発している主な要因としては、μc-Si:H 内部における粒界の発生が挙げられる[11]。図 6.10(f) より、AZO-SSP 基板表面に形成された凹凸構造における境界部分において、その形状が大きく変化していることが確認できる。この凹凸形状が急激に変化する領域上に μc-Si:H 薄膜を製膜した場合、Si 膜内部において欠陥祖多量に含む粒界が形成されることが予測できる。この Si 膜中における粒界は、光照射によって生成されたキャリアの再結合センターとして働くため、太陽電池における並列抵抗成分を減少させ、太陽電池の効率を低下させる要因となる。AZO-SSP 基板を電極基板として用いた太陽電池の更なる高効率化を図るためには、電極表面の凹凸構造を調整し、μc-Si:H 薄膜内部における粒界の発生の抑制を行う必要がある。

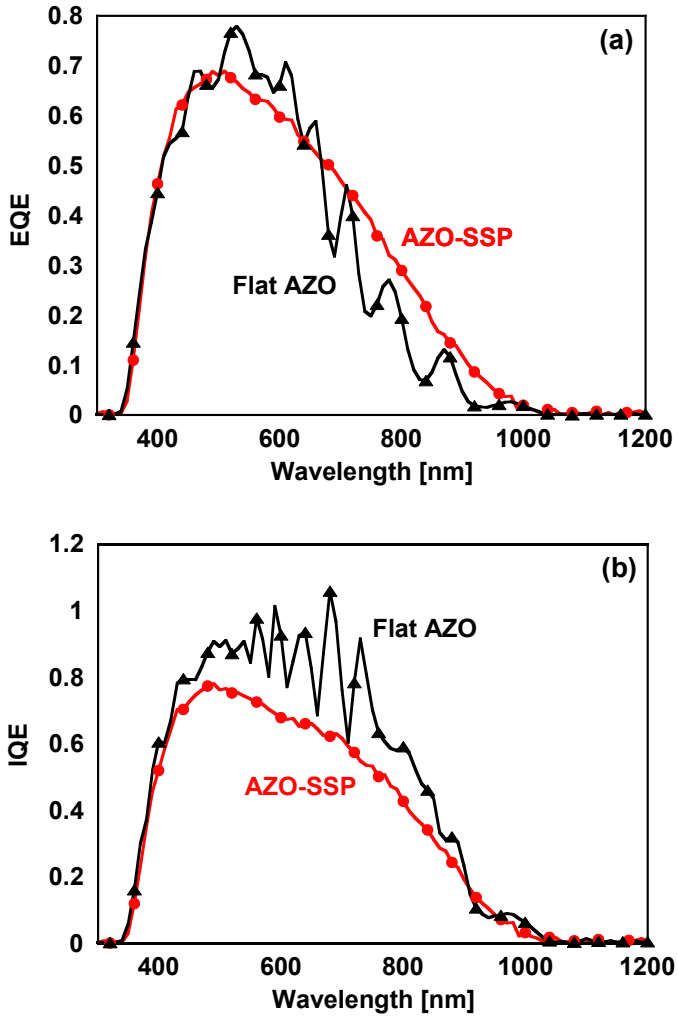

図 6.17　AZO-SSP 基板および AZO 単層膜基板を窓層電極として用いた μc-Si:H 太陽電池における（a）外部量子効率（EQE）および（b）内部量子効率（IQE）の比較.

6.7　液体ガラス層の厚みを変えた電極基板の作製

6.6 より、下地として形成した LG 層において、シリカ粒子の被覆率が AZO-SSP 基板における表面形状および光散乱特性に大きく影響を与えることを示した。また、その電極基板を μc-Si:H 太陽電池の光入射側電極として用いることにより、近赤外領域における反射ロスの低減および外部量子効率の向上を図ることが可能であることを示した。一方、内部量子効率評価より、凹凸構造の形成によって太陽電池内部におけるキャリアの再結合ロスが増加し、その結果、*J-V* 特性における並列抵抗成分および発電特性における *FF* が低下した。

本節では、AZO-SSP 基板を用いた太陽電池の更なる高効率化を目指し、LG 層形成時における液体ガラス溶媒のスピンコーティング速度を変えた場合での AZO-SSP 基板の物理特性の変化を調査した。また、作製した AZO-SSP 基板上に同じく μc-Si:H 太陽電池を形成し、その発電特性を評価した。

表 6.3 に AZO-SSP 基板の形成条件を示す。AZO-SSP 基板はシリカ粒子のスピンコーティング速度を 1500 [rpm] とし、LG 層形成時における液体ガラスのスピンコーティング速度を 2000、3000、4000 および 8000 [rpm] と変えて作製した。また、導電層である AZO 膜の膜厚は 1000 [nm] とした。

表 6.3　LG 層の塗布膜厚を変えた AZO-SSP 基板の作製条件

シリカ粒子の塗布	
	シリカ粒子：ハイプレシカ
	粒径：2000 [nm]
	質量比：30 [wt%]
	分散溶媒：2-プロパノール
	分散媒：アセチルアセトン
	回転速度：1500 [rpm]
LG 層の形成	
	溶媒：Liquid glass G-type
	回転速度：2000-8000 [rpm]
	乾燥：70 [°C] 2 時間
	焼成：450 [°C] 2 時間
AZO 膜の製膜	
	膜厚：1000 [nm]
	製膜条件：表 4.1(1)を参照

6.7.1　電極基板の物性評価

LG 層の塗布膜厚を変えて作製した AZO-SSP 基板における各物性値の評価を行った。以降ではその結果について記述する。

a.　表面形状の評価

作製された AZO-SSP 基板の表面形状を評価した。シリカ粒子上に塗布する液体ガラスのスピンコーティング速度を変えた場合において、AZO-SSP 基板表面に形成される凹凸構造の形状に大きな変化がみられた。図 6.18 に LG 層形成時において液体ガラスのスピンコー

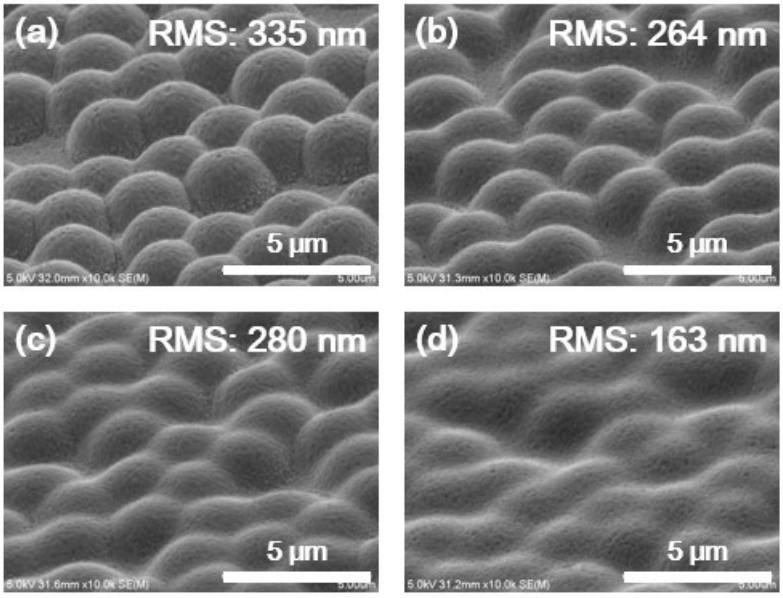

図 6.18　LG 層形成時における液体ガラス溶媒のスピンコーティング速度を（a）8000、(b) 4000、(c）3000 および（d）2000 [rpm] とした場合における AZO-SSP 基板の表面 SEM 画像比較.　参考として各試料における RMS 値を図中に表記した.

ティング速度を変えた場合における、AZO-SSP 基板の表面 SEM 画像の比較を示す。また、AFM 測定より得た各試料表面における RMS 値を画像中に併せて示した。図より、液体ガラス塗布時におけるスピンコーティング速度を減少させた場合において、急峻に変化していた AZO-SSP 基板表面の凹凸形状が緩やかになっていることが確認できる。またその結果、凹凸構造における凸部と平坦部の高低差が減少し、AZO-SSP 基板表面における RMS 値は 335 [nm]（8000 [rpm] ）から 163 [nm]（2000 [rpm] ）に大きく減少した。特に、LG 層形成時におけるスピンコーティング速度を 2000 [rpm]とした AZO-SSP 基板においては、その表面に形成された凹凸構造の大部分が LG 層もしくは AZO 膜内部に埋没していることが確認できた。

b.　電気的特性の評価

次に、シリカ粒子上に形成した LG 層塗布膜厚を変えた場合における、AZO-SSP 基板の電気的特性の変化を評価する。図 6.19 に液体ガラス塗布時におけるスピンコーティング速度を変えた場合での AZO-SSP 基板のキャリア密度、ホール移動度および抵抗率の推移を示す。AZO-SSP 基板におけるキャリア密度の値は、シリカ粒子の被覆率を変えた場合と同様、LG 層形成時における液体ガラスのスピンコーティング速度に関わらず約 2.5×10^{20} [cm^{-3}] とほぼ一定の値を示した。一方、AZO-SSP 基板におけるホール移動度の値は、LG 層形成時におけるスピンコーティング速度が減少するに伴い大きく増加する傾向がみられた。

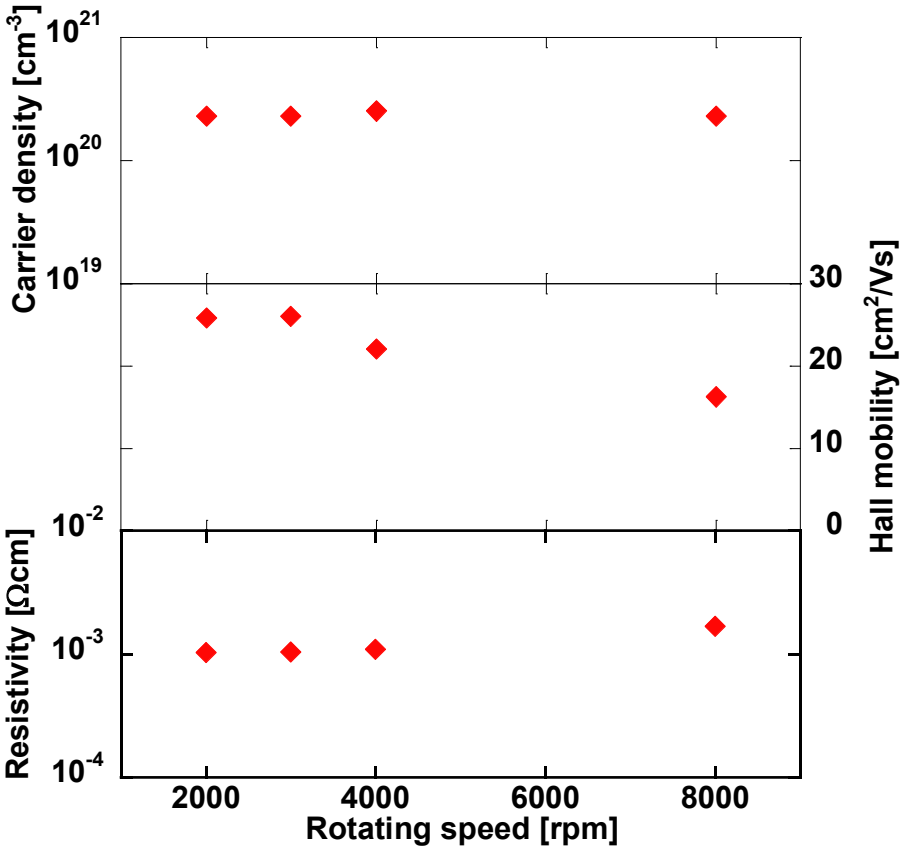

図 6.19　LG 層形成時における液体ガラス溶媒のスピンコーティング速度を 2000-8000 [rpm] の範囲で変えた場合での AZO-SSP 基板の電気的特性の推移.

その結果、スピンコーティング速度を 8000 [rpm] とした場合において約 16 [cm^2/Vs] を示したホール移動度の値は、3000 [rpm] 以下のスピンコーティング速度において約 26 [cm^2/Vs] に増加した。このホール移動度の増加に伴い、AZO-SSP 基板における抵抗率の値はスピンコーティング速度 8000 [rpm] の場合（$\rho = 1.7 \times 10^{-3}$ [Ωcm] ）に比べて大きく減少し、スピンコーティング速度 3000 [rpm] 以下において約 1.0×10^{-3} [Ωcm] となった。この AZO-SSP 基板におけるホール移動度の変化は、LG 層上に形成された AZO 膜の表面形状の変化に起因している。図 6.18 に示したように、スピンコーティング速度 8000 [rpm] において LG 層を形成した場合における AZO-SSP 基板表面の凹凸構造は急峻な形状の変化を示す。この凹凸形状が急激に変化する部分においては、AZO 膜内部における結晶粒界が発生していると推測される。そのため、この粒界によって AZO 膜中におけるキャリアの移動が阻害され、ホール移動度の低下が生じたものと考えられる。一方、AZO-SSP 基板における LG 層の形成膜厚を厚くした場合においては、表面に形成される凹凸形状の変化がなだらかになり、AZO

膜の膜ムラや内部粒界の形成が抑制されるため、AZO 膜中における高速なキャリア輸送が可能となり、ホール移動度の値が増加したと考えられる。

c.　光学特性の評価

分光透過率測定を行い、LG 層の塗布膜厚を変えた場合における AZO-SSP 基板の光学特性の変化を評価した。図 6.20(a) に LG 層形成時における液体ガラスのスピンコーティング速度を変えた場合での AZO-SSP 基板の透過率スペクトル変化を示す。なお、試料の透過率スペクトルは液浸法を用いて測定した。LG 層の塗布膜厚を変えた場合において、AZO-SSP 基板における光の透過性に大きな変化は見られず、波長 400-1200 [nm] において 80 [%] 以上の高い透過率を示していることが確認できる。

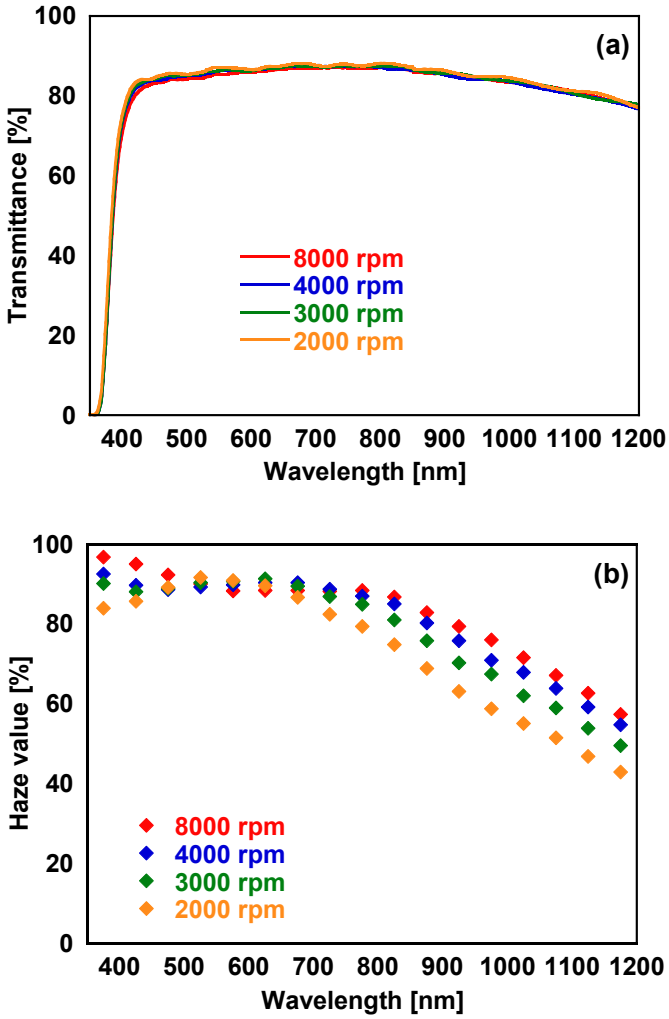

図 6.20　シリカ粒子上に形成する LG 層のスピンコーティング速度を変えた場合での AZO-SSP 基板の光学特性における（a）液浸法により測定した透過率スペクトルおよび（b）ヘイズ率スペクトルの比較.

次に、光散乱性の変化を評価した。AZO-SSP 基板の光散乱特性は、LG 層の塗布膜厚を変えたことにより大きく変化した。LG 層のスピンコーティング速度を変えた AZO-SSP 基板におけるヘイズ率スペクトルの比較を図 6.20(b) に示す。LG 層形成時における液体ガラスの塗布膜厚を増加させた場合において、AZO-SSP 基板の波長 700 [nm] 以上の光に対するヘイズ率スペクトルは減少する傾向を示した。その結果、AZO-SSP 基板の波長 900 [nm]におけるヘイズ率の値は LG 層形成時のスピンコーティング速度を 8000 [rpm] から 2000 [rpm] に減少させた場合において、約 82 [%] から 66 [%]へと減少した。この近赤外領域における AZO-SSP 基板の光散乱性の減少は、試料表面の RMS 値の減少と相関性があることから、LG 層の形成膜厚を増加させたことにより、基板表面に形成された凹凸構造のアスペクト比が減少したために生じたものと考えられる。一方、波長 700 [nm]以下のヘイズ率スペクトルに関しては、LG 層の塗布膜厚を変えた場合における大きな変化がみられず、90 [%] 前後の高い値を示した。この結果は、AZO-SSP 基板の可視光領域における光散乱性が、凹凸構造の高低差ではなく、凹凸の総数により決定されていることを示唆している。

6.7.2　薄膜 μc-Si:H 太陽電池の形成

LG 層の形成膜厚を変えて作製した AZO-SSP 基板を電極として薄膜 μc-Si:H 太陽電池の形成を行った。以下ではその発電特性について記述する。なお、電極基板上における μc-Si:H 太陽電池の形成は 6.4.1 の太陽電池と同様の作製条件にて行った。

図 6.21(a) に LG 層形成時における液体ガラスのスピンコーティング速度を 2000、4000 および 8000 [rpm] と変えた場合における、AZO-SSP 基板上に形成した μc-Si:H 太陽電池の *J-V* 特性の比較を示す。参考として、AZO 単層膜基板上に形成した太陽電池の *J-V* 特性を併せて示した。また、各電極基板を用いて形成した μc-Si:H 太陽電池における発電特性の推移を図 6.21(b) に示した。*J-V* 特性の比較より、図 6.15 においてみられた太陽電池における並列抵抗成分の減少が、LG 層形成時における液体ガラスのスピンコーティング速度を 4000 [rpm] および 2000 [rpm] とした AZO-SSP 基板を太陽電池の電極とした場合では発生していないことが確認できる。この結果は、LG 層形成膜厚を増加させたことにより、AZO-SSP 基板表面の凹凸形状がなだらかになり、その凹凸構造上に形成された μc-Si:H 薄膜内部における粒界の発生が低減されたために生じたものと考えられる。また、LG 層形成時におけるスピンコーティング速度減少に伴い、太陽電池の *J-V* 特性において直列抵抗成分のわずかな減少がみられた。この太陽電池における直列抵抗成分の減少は、図 6.12 に示したように、LG 層形成膜厚の増加に伴い AZO 膜の膜質が向上し、AZO 膜における抵抗率の値が低下したことに起因すると考えられる。この太陽電池における並列抵抗成分の増加および直列抵抗成分の減少により、LG 層のスピンコーティング速度を 8000 [rpm] から 2000 [rpm] へと変えた場合における太陽電池の *FF* の値は 0.69 から 0.75 へと大幅に向上した。また、その *FF* の値は AZO 単層膜上に形成された太陽電池の *FF*（0.76）と同様の値を示した。

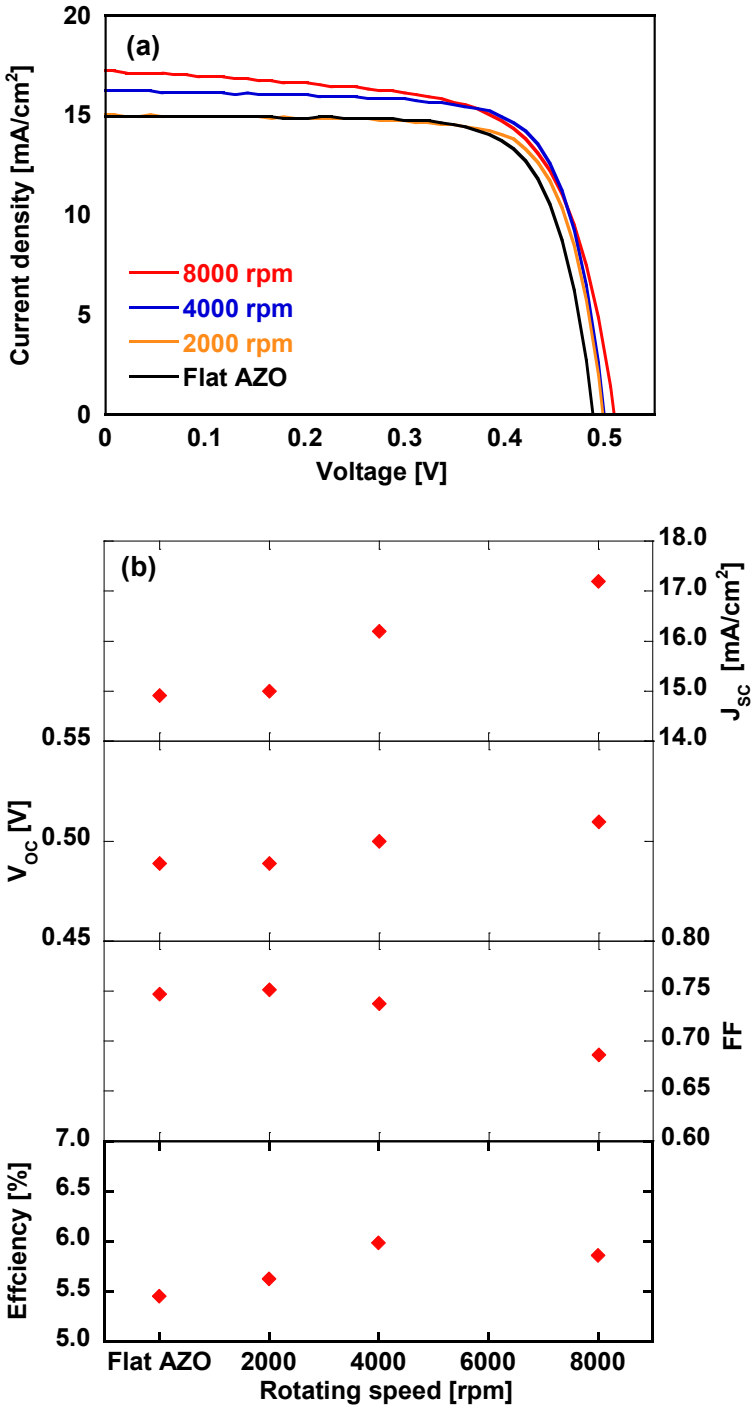

図 6.21　LG 層形成時におけるスピンコーティング速度を変えた AZO-SSP 基板を電極とした μc-Si:H 太陽電池における（a）*J-V* 特性および（b）各発電特性の比較. 参考として、AZO 単層膜基板上に形成した太陽電池における *J-V* 特性および各発電特性の値を併せて表記した.

AZO-SSP 基板を電極として用いた太陽電池における V_{OC} の値は、LG 層形成時におけるスピンコーティング速度の減少とともにわずかに低下する傾向を示した。その結果、LG 層のスピンコーティング速度を 8000 [rpm] から 2000 [rpm] に変えた場合において、太陽電池の V_{OC} の値は 0.51 [V]から 0.49 [V] に減少した。この太陽電池における V_{OC} の減少は AZO-SSP 基板表面における RMS 値の減少と相関がみられることから、基板表面に形成した凹凸構造が LG 層の形成膜厚の増加に伴ってなだらかとなり、太陽電池を構成する μc-Si:H 薄膜の結晶性が向上した結果生じたものと考えられる。

太陽電池における J_{SC} の変化に着目したところ、LG 層形成時における液体ガラスのスピンコーティング速度を減少させた結果、その値は大きく低下する傾向を示した。その結果、LG 層形成時におけるスピンコーティング速度を 8000 [rpm] から 2000 [rpm] へと減少させた場合において、AZO-SSP 基板上に形成した太陽電池における J_{SC} の値は 17.2 [mA/cm^2]から 15.0 [mA/cm^2] へと低下した。また、2000 [rpm] のスピンコーティング速度において形成した AZO-SSP 基板を用いた太陽電池の J_{SC} の値は、AZO 単層膜基板を用いた場合における J_{SC} の値 14.9 [mA/cm^2] とほぼ同じ値を示した。この太陽電池における J_{SC} の減少は、LG 層の形成膜厚を増加させたことにより、AZO-SSP 基板表面に形成される凹凸構造の高低差が減少し、太陽電池内部における光閉じ込め性能が大きく低下した結果生じたものと考えられる。

AZO-SSP 基板上に形成した太陽電池の発電効率の値は、上述した各発電特性の変化に伴い、LG 層形成時における液体ガラスのスピンコーティング速度に対して依存性を示した。その結果、LG 層形成時におけるスピンコーティング速度の値が 4000 [rpm]において、太陽電池における変換効率の最大値約 6.0 [%]（J_{SC}: 16.2 [mA/cm^2]、V_{OC}: 0.50 [V] および FF: 0.74）が得られた。また、この変換効率の値は AZO 単層膜基板を用いた太陽電池における変換効率（5.5 [%]、J_{SC}: 14.9 [mA/cm^2]、V_{OC}: 0.49 [V] および FF: 0.75）の値に比べて約 10 [%] 増加した。

次に、LG 層の形成膜厚を変えた場合における太陽電池構造での反射損失の変化を評価した。図 6.22 に LG 層形成時での液体ガラスのスピンコーティング速度を変えた場合における太陽電池の反射率スペクトルの比較を示す。また、参考として AZO 単層膜基板上に形成した太陽電池の反射率スペクトルを併せて示した。図より、AZO-SSP 基板における LG 層の形成膜厚を増加させた場合において、近赤外領域の光に対する反射率スペクトルの増加が確認でき、反射率スペクトルにおける光学干渉の高低差が増加する傾向を示した。その結果、可視光領域においても、太陽電池における反射損失の増加がみられた。近赤外領域の光に対する反射損失増加の主な要因としては、図 6.20(b) に示した近赤外領域におけるヘイズ率スペクトルの低下が挙げられる。電極基板における光の散乱性が低下した結果、太陽電池内部における光の閉じ込め効果が減少し、反射損失の増加がみられたものと考えられる。一方、反射率スペクトルの光学干渉における高低差の変化は、AZO 膜と Si 薄膜界面における反射が LG 層の形成膜厚とともに増加したため生じたものと考えられる。一般的に、

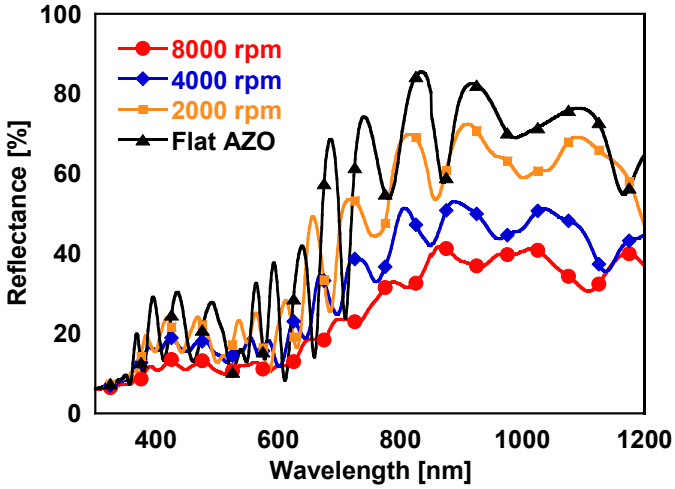

図 6.22　LG 層形成時のスピンコーティング速度を変えた場合での AZO-SSP 基板上に形成した μc-Si:H 太陽電池における反射率スペクトルの比較. 参考として AZO 単層膜基板上に形成された太陽電池の反射率スペクトルを併せて示す.

TCO 基板上における微細な凹凸構造形成は、太陽電池内部へと光を散乱させるためだけではなく、Si 薄膜と TCO 膜の界面における反射損失を低減させるためにも用いられる。TCO 基板表面凹凸構造を形成していない場合、その構造は TCO / Si 薄膜となり、界面に入射意した光はそれぞれの屈折率差に応じた反射の影響を受ける。なお、異なる屈折率を有する物質界面間における光の反射に関しては第 7 章において詳しく記述する。一方、TCO 表面に凹凸構造を形成した場合、その構造は TCO / (TCO + Si) / Si となり、凹凸上において TCO と Si 薄膜の混在した中間層が形成された形をとる。薄膜 Si 系太陽電池では、この中間層を形成することにより、界面における屈折率の値を徐々に変化させ、TCO / Si 薄膜界面における反射損失の低減を図っている。図 6.22 に見られる反射率スペクトルの光学干渉の変化は、凹凸構造による TCO と Si 薄膜界面における反射損失低減効果が、LG 層の形成膜厚の増加に伴い減少したため生じたものと考えられる。しかし、この TCO 界面における反射ロスの低減は、TCO 膜表面における可視光波長程度の凹凸形成により実現が可能である。そのため、LG 層形成時のスピンコーティング速度を 8000 [rpm] 以下とした場合においても、TCO 表面に微細な凹凸形成による反射率スペクトルの低減が期待できる。

最後に、量子効率測定の結果より得られた太陽電池における光の吸収性について評価する。図 6.23(a) に LG 層の形成膜厚を変えた AZO-SSP 基板を電極として用いた μc-Si:H 太陽電池における外部量子効率スペクトルの比較を示す。また、参考として AZO 単層膜基板の外部量子効率を併せて示した。図より、AZO-SSP 基板における LG 層の形成膜厚を増加させた場合において、波長 700 [nm] 以上における太陽電池の外部量子効率の減少を確認した。また、その外部量子効率の値は、LG 層のスピンコーティング速度を 2000 [rpm] とした場合において、AZO-SSP 基板と同程度の値を示した。図 6.20(b) に示したヘイズ率スペクトルの

変化より、この近赤外領域における外部量子効率の減少は波長 700 [nm] 以上におけるヘイズ率の低下により生じたものと考えられる。またこの結果から、図 6.21 に示した μc-Si:H 太陽電池における電流密度減少の主な要因が、太陽電における近赤外領域の光閉じ込め効果の低下にあることを示した。一方、LG 層の形成膜厚を増加に伴い、波長 500-700 [nm]における外部量子効率の向上を確認した。しかし、図 6.20(b) のヘイズ率スペクトルの推移より、この波長領域における光散乱性の変化は確認できなかった。また、図 6.22 に示した反射率スペクトルの比較より、太陽電池の LG 層の形成膜厚の増加とともに可視光領域における反

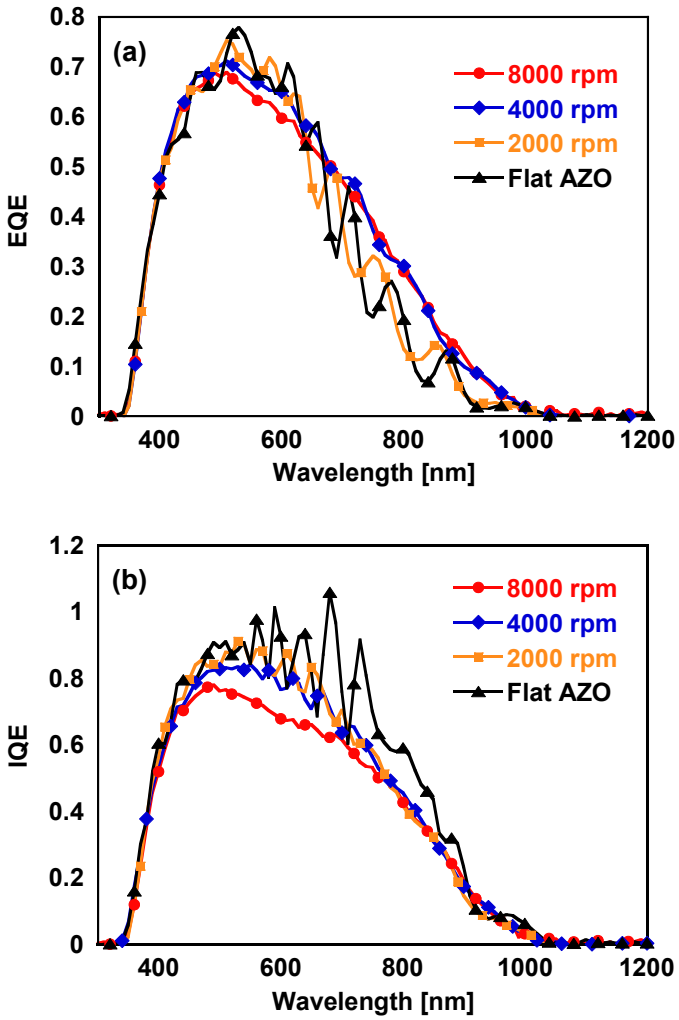

図 6.23　LG 層形成時のスピンコーティング速度を変えた AZO-SSP 基板を電極基板として用いた μc-Si:H 太陽電池の（a）外部量子効率スペクトルおよび（b）内部量子効率スペクトルの比較.　参考として AZO 単層膜基板上に形成した太陽電池の結果を併せて示す.

射損失の増加を確認した。これらの結果から、この波長 500-700 [nm] における太陽電池の外部量子効率の向上が、太陽電池内部に取り込まれる光の量が増加したことによるものではなく、内部におけるキャリアの再結合損失が減少したために生じたものと推測できる。次に、図 6.22 および図 6.23(a)の結果から、μc-Si:H 太陽電池における内部量子効率の変化を調べた。AZO-SSP 基板における LG 層の形成膜厚を変えた場合における μc-Si:H 太陽電池の内部量子効率の変化を図 6.23(b) に示す。LG 層の形成膜厚を増加させた結果、波長 500-700 [nm] における太陽電池の内部量子効率が明らかに向上していることを確認した。この結果より、μc-Si:H 太陽電池における波長 500-700 [nm] での外部量子効率の向上が、太陽電池内部におけるキャリアの再結合損失の減少に起因していることを示した。また、AZO-SSP 基板形成時における LG 層の塗布膜厚を調整することにより、μc-Si:H 薄膜内部における欠陥領域形成を抑制可能であることを示した。

以上の結果より、LG 層の形成膜厚を調整することによって μc-Si:H 薄膜内部における粒界の生成を抑制し、太陽電池の高効率化が可能であることを示した。一方、内部量子効率の増加に伴う外部量子効率の向上は確認できていないことより、本研究において作製した AZO-SSP 基板上の μc-Si:H 太陽電池が可視光領域において高い光閉じ込め性能を有していないことがわかる。しかし、可視光領域における光閉じ込め性能は、TCO 膜表面に可視光波長程度の凹凸構造を形成することによって向上可能であり[7]、AZO-SSP 基板表面上への微細な凹凸形成により、太陽電池の更なる変換効率向上を期待できる。

まとめ

本章では、薄膜 Si 系太陽電池における近赤外領域での光の吸収損失低減を目的として、ガラス基板表面への近赤外領域の光に対して高い散乱性を有する凹凸構造の形成について議論を行った。ガラス基板表面における凹凸構造は、液体ガラス溶媒および球状シリカ粒子を用いることにより形成した。形成した凹凸構造上へはマグネトロンスパッタリング法を用いて AZO 膜の製膜を行い、近赤外領域において高い光散乱性を示す電極基板の作製を試みた。

LG 層上へ AZO 膜を製膜し、LG 層の有無における AZO 膜の電気的特性および光学特性を比較することにより、下地としての LG 層が AZO 膜の物理的特性に大きく影響しないことを確認した。また、シリカ粒子上に LG 層を形成した場合において、形成された凹凸により強く散乱の影響を受ける光の波長域が、LG 層内部に取り込まれたシリカ粒子の粒径に比例して増加する傾向にあることを示し、その散乱波長域がシリカ粒子の粒径に対してわずかに低い値をとることを確認した。凹凸構造上に AZO 膜を製膜した場合において、作製した AZO-SSP 基板のヘイズ率スペクトルは下地として使用した LG 層のヘイズ率スペクトルと良い一致を示した。

ガラス基板上におけるシリカ粒子の被覆率を変えた AZO-SSP 基板を作製した場合において、試料の各物性値の値は被覆率に対して高い依存性を示すことを確認した。その結果、シリカ粒子の粒径を 2000 [nm]、被覆率を 44 [%] および LG 層形成時における液体ガラスのスピンコーティング速度を 8000 [rpm] とした場合に、波長 900 [nm] において 82 [%] の高いヘイズ率を有する TCO 基板を作製することを可能とした。作製した TCO 基板を電極として用いた μc-Si:H 太陽電池は近赤外領域の光に対して優れた光閉じ込め効果を示し、波長 700 [nm] 以上の光における量子効率の増加が観測された。その結果、太陽電池の J_{SC} の値を約 15 [%] 向上させることに成功した。

LG 層形成時における液体ガラスのスピンコーティング速度を変えた場合において、AZO-SSP 基板表面に形成した凹凸構造における RMS 値の減少を確認した。また、LG 層の形成膜厚の増加に従い、AZO-SSP 基板における近赤外光領域でのヘイズ率スペクトルが減少することを示した。作製した AZO-SSP 基板を電極とした μc-Si:H 太陽電池を作製した場合において、LG 層の形成膜厚の増加とともに太陽電池の *J-V* 特性における並列抵抗成分の向上を確認し、FF の値を 0.69 から 0.75 へと増加させることに成功した。また、並列抵抗成分の向上が μc-Si:H 薄膜内部における粒界の減少に起因していることを示した。

以上の結果から、液体ガラス溶媒および球状シリカ粒子を用いたガラス基板表面における凹凸形成が、薄膜 Si 系太陽電池における光吸収損失の低減を可能とし、太陽電池の高性能化および低コスト化に有効な手段であることを示した。

参照文献

1. A. Hongsingthong, I. Yunaz, S. Miyajima, M. Konagai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 171-174 (2011).
2. W. W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L441-L443 (1991).
3. W. W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L283-L285 (1994).
4. S. Nicolay, M. Benkhaira, L. Ding, J. Escarre, G. Bugnon, F. Meillaud, C. Ballif, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **105**, 46-52 (2012).
5. T. Nakada, Y. Ohkubo, A. Kunioka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 3344-3348 (1991).
6. A. Hongsingthong, T. Krajangsang, I. Yunaz, S. Miyajima, M. Konagai, *Appl. Phys. Express*., **3**, 051102 (2010).
7. O. Kluth, B. Reck, L. Houden, S. Wieder, G. Schope, C. Beneking, H. Wagner, A. Loffl, H. Schock, *Thin Solid Films*, **351**, 247-253 (1999).
8. W. Lu, K. Huang, P. Huang, M. Houng, *J. Phys. Chem. Solids*, **73**, 52-56 (2012).
9. H. Zu, J. Hupkes, E. Bunte, J. Owen, S. Huang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 964-968 (2011).
10. B. janthong, Y. Moriya, A. Hongsingthong, P. Sichanugrist, M. Konagai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **119**, 209-213 (2013).
11. W. Bottler, V. Sminov, J. Hupkes, F. Finger, *J. Non-Cryst. Solids*, **358**, 2474-2477 (2012).

第 7 章　液体ガラスを用いたガラス基板上への反射防止膜形成

はじめに

スーパーストレート型太陽電池は、支持基板であるガラス基板を通して光を薄膜 Si 系太陽電池の内部へと入射させることから、ガラス基板および大気の界面間における反射損失の低減は、太陽電池における変換効率向上の観点において大きな意味を持つ。ガラス基板上における単一膜の反射防止膜としてはフッ化マグネシウム MgF_2 が一般的に用いられている。厳密に膜厚が制御された MgF_2 膜を反射防止膜としてガラス基板表面に形成することにより、大気とガラスの界面における光の反射損失の値を約 4.2 [%]から 1.4 [%]にまで低減することが可能となる[1]。反射損失の低減は、太陽電池内部へと入射する光の総量の増加を意味し、太陽電池における電流密度向上および変換効率向上に直結する。

MgF_2 膜の形成はスパッタリング等の真空条件において行われることから、大面積基板上への応用および低コスト化が困難である。また一般的に、太陽電池は屋外において使用され、10 年単位での耐久性が要求される。しかし、MgF_2 膜はわずかではあるが水への溶解性を示すことが知られており（87 mg/L, 18°C, CAS-7783-40-6）、MgF_2 膜を太陽電池用ガラス基板の反射防止膜として長期間雨などの水分にさらされた場合、膜中成分の溶解が発生し、最終的に十分な反射防止効果が得られなくなることが予想される。よって、太陽電池の反射防止膜には長期間の屋外暴露に耐えることのできる新たな材料開発が求められている。

SiO_2 は MgF_2 と並ぶ低屈折材料として知られている。また、SiO_2 は水に対してほぼ完全な非溶解性を示すため、反射防止膜として用いた場合において屋外暴露に対する高い耐久性が期待できる。しかしながら、SiO_2 はガラスの主な構成成分であり、材料として屈折率の値に大きな差がないことから、SiO_2 層をガラス基板上に形成した場合においては高い反射防止効果を得ることができない。そのため、SiO_2 層の屈折率を低下させる工夫が必要となる。

第 6 章の研究過程において、有機溶媒を用いて希釈した液体ガラスをガラス基板上に塗布した後、適当な温度で焼成を行うことにより、ガラス基板表面の反射率が低下する現象が確認された。このガラス基板表面における反射率の低下は、形成された LG 膜の屈折率がガラス基板に比べて低い値を示していることを示唆している。本章では、太陽電池の反射防止膜としての応用を目指し、LG 膜の作製条件探索およびガラス基板表面における反射防止効果の検証を行った。

7.1　反射防止構造

7.1.1　物質間における光の反射

固体や液体等の高密度物質中において、通過する際に光は物質を構成する原子によって散乱の影響を受ける。反射とは、物質を構成する原子に光が入射した際、前方へと散乱された光だけでなく、後方へと散乱された光も強め合う現象を指す。通常、同一の物質を構成する原子によって散乱の影響を受けた光は他の原子によって散乱された光と干渉し合い、前方へと散乱された光以外がすべて打ち消される。その結果、均一かつ高密度な物質内部において光は高い直進性を示す。一方、物質 A 内において異なる物質で形成された一定以上の厚みを持った平面 B が存在した場合、光は平面 B 表面を構成する原子により物質 A の原子のものとは異なる種類の散乱の影響を受ける。その結果、平面 B 後方においても散乱波の強め合いが生じ、入射光の進行方向を反射面法線にて折り返した方向に向けた光が反射される。また、それ以外の後方散乱光は互いに打ち消し合うために反射の影響を受けない。反射光は平面 B を構成するすべての原子に散乱光が足しあわされた結果として考えられるが、物質におけるある程度以上の奥の原子によって散乱された光は、上述した物質中における後方散乱光の打ち消し合いが生じるために反射には寄与しない。その結果、実際の反射では、物質表面から入射した光における波長の 1/2 程度までの深さを構成する原子によって散乱された光の波が反射光を形成する[2]。

物質界面において反射した光の強度は、光の電場の影響を受けた際に物質構成原子において生じる分極の大きさによって決定され、分極の度合いが大きいほど光の散乱度合いも大きい。構成原子の分極の大きさは物質の屈折率にも影響を与えるため、屈折率の大きな物質ほどその界面における光の反射強度は大きい。また、物質間においては、屈折率の差が海面における光の反射に対して大きく影響する。物質内部における光の干渉を考えない場合における、物質界面に対して垂直に入射した光の反射率 R の式を以下に示す。

$$R = \frac{(n_A - n_B)^2 + (k_A - k_B)^2}{(n_A + n_B)^2 + (k_A + k_B)^2} \quad (7-1)$$

ここで、n は物質 AB の屈折率、k は消衰係数を示す。この式より、特に透明な物質（$k=0$）においては、物質間界面における屈折率の差が大きいほど光の反射率が大きくなることがわかる。なお、可視光領域において透明なガラスおよび空気の屈折率はそれぞれ約 1.5 および 1.0 であり、その界面における反射率の値は約 4%となる。

7.1.2　反射防止膜

物質間における反射損失は、屈折率を制御した波長程度の膜厚を有する透明な膜を界面に形成することによって低減可能である。なお、この屈折率が制御された膜のことを反射防止（Anti-Reflection: AR）膜と呼ぶ。AR 膜は液晶ディスプレイやカメラのレンズ、眼鏡など

の光学素子表面にも用いられており、光の干渉を利用することによって光学素子界面における反射率の低減を図っている。以下で、AR 膜による物質界面における反射率低減の原理について述べる。

異なる屈折率を有する物質同士の界面において、同じく屈折率の異なる波長程度の膜厚を有する薄膜が形成されている場合、薄膜中における光の干渉の影響が存在するため、反射率の導出に（7-1）式を用いることができない。そのため、反射防止膜における反射率の計算では、薄膜における光の干渉を考慮する必要がある。図 7.1 はある物質 0,2 界面において膜厚 d の薄膜 1 が形成されている場合における、多重干渉を考慮した光学モデルを示す。ここで、E_0 は薄膜に入射する前の光の振幅を、$t_{k\text{-}k'}$および $r_{k\text{-}k'}$はある k-k’界面における振幅透過係数および振幅反射係数を、n_k は各物質の屈折率をそれぞれ示す。また、β は薄膜 1 内において光が d だけ移動した場合における位相の変化量を示しており、以下の式を用いて表される。

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} n_k d\cos\theta_k \quad (7-2)$$

光学モデルより、薄膜 1 を介した全振幅透過係数 t_{012} および全振幅反射係数 r_{012} の値が、

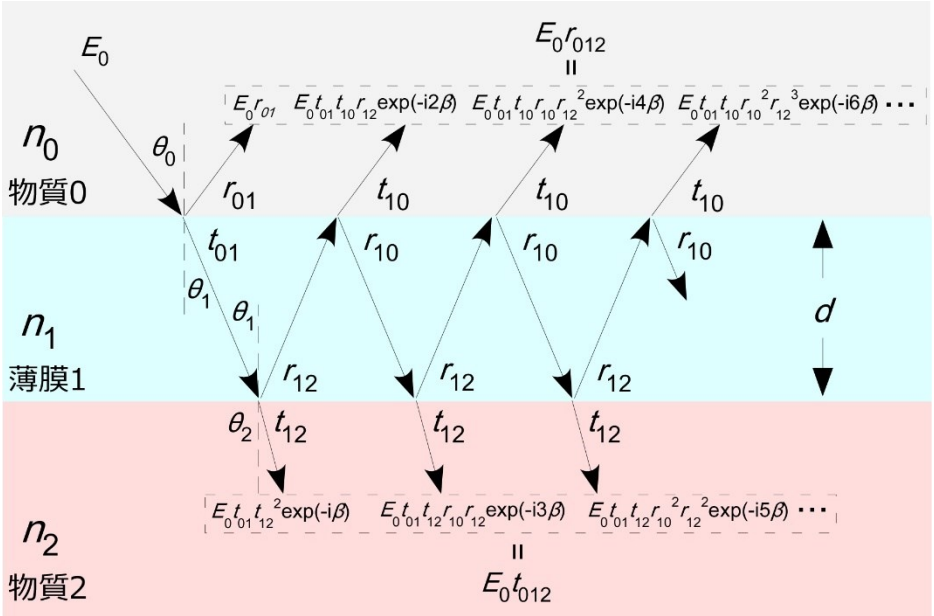

図 7.1　光の多重干渉を考慮した積層膜における光学モデル

それぞれすべての透過光束および反射光束の足し合わせにより求められ、式を整理すると以下のようになる。

$$t_{012} = t_{01}t_{12}\sum_{k=1}^{\infty} r_{10}^{k-1} r_{12}^{k-1}\exp\{-i(2k-1)\beta\} \quad (7-3)$$

$$r_{012} = r_0 + t_{01}t_{10}r_{12}\sum_{k=1}^{\infty} r_{10}^{k-1} r_{12}^{k}\exp(-i2k\beta) \quad (7-4)$$

また、$x<1$ のとき無限級数 $(1+x+x^2+x^3+\ldots)$ が $1/(1-x)$ に収束することを利用し、（7-3）式および（7-4）式を書き換えるとそれぞれ以下の式となる。

$$t_{012} = \frac{t_{01}t_{12}exp(-i\beta)}{1-r_{10}r_{12}exp(-i2\beta)} \quad (7-5)$$

$$r_{012} = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}r_{12}exp(-i2\beta)}{1-r_{10}r_{12}exp(-i2\beta)} \quad (7-6)$$

ここで、ストークスの関係式 $t_{01}t_{10} = 1-r_{01}^2$ および $r_{01} = -r_{10}$ を用いると、

$$t_{012} = \frac{t_{01}t_{12}exp(-i\beta)}{1+r_{01}r_{12}exp(-i2\beta)} \quad (7-7)$$

$$r_{012} = \frac{r_{01}-r_{12}exp(-i2\beta)}{1+r_{01}r_{12}exp(-i2\beta)} \quad (7-8)$$

となり、振幅透過係数 t_{012} および振幅反射係数 r_{012} が求められる。特に、入射角が $\theta = 0$ [°] の場合、p 偏光と s 偏光　における振幅反射係数は等しくなることから、薄膜 1 における反射率 R は次のように表される。

$$R = |r_{012}|^2 = \frac{r_{01}^2 + r_{12}^2 + 2r_{01}r_{12}\cos 2\beta}{1 + r_{01}^2 r_{12}^2 + 2r_{01}r_{12}\cos 2\beta} \quad (7-9)$$

AR 膜ではこの（7-9）式における反射率の値が 0 となるように、薄膜の屈折率および膜厚の値が決定される。その結果、ある二つの条件が満たされたとき、AR 膜における反射率の値は 0 となる。

一つ目の条件は、薄膜表面における一次反射光に対して、薄膜内にて干渉の影響を受けた二次反射以降の光がすべて打ち消し合う位相をとる必要があることである。図 7.1 の反射光束を参考にすると、二次反射光以降のすべての高次反射光には $\exp(-i2\beta)$ が掛け合わされ

ていることが分かる。よって、exp($-i2\beta$) = -1 の値をとるとき、一次反射光に対して干渉を受けた光が逆位相で揃い、一次反射光を打ち消し合うこととなる。このとき、次の条件式が成り立つ。

$$2\beta = \frac{2\pi}{\lambda} 2n_1 d\cos\theta_1 = (2m-1)\pi \quad \therefore\ n_1 d = (2m-1)\frac{\lambda}{4} \quad (7-10)$$

ここで、m は整数を示す。通常は $m = 1$ とし、$n_1 d = \lambda/4$ となるような光学膜厚が成り立つような AR 膜が用いられる。

さらに、(7-9) 式に上記の位相を代入した場合に AR 膜における反射率 R_{AR} の値が 0 となったとすると、次の関係式が得られる。

$$R = \frac{r_{01}^2 + r_{12}^2 - 2r_{01}r_{12}}{1 + r_{01}^2 r_{12}^2 - 2r_{01}r_{12}} = \frac{(r_{01} - r_{12})^2}{(1 - r_{01}r_{12})^2} = 0 \quad (7-11)$$

(7-11) 式より、反射率 0 が成り立つ条件は $r_{01} = r_{12}$ の場合であることがわかる。すなわち、薄膜 1 に対する物質 0 および物質 2 界面での振幅反射係数が等しい場合において AR 膜の反射率は 0 となることがわかる。これを完全反射防止膜の振幅条件という。$r_{01} = r_{12}$ にフレネルの式を入れて書き直した結果が以下の関係式となる。

$$\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad \therefore n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad (7-12)$$

以上より、薄膜 1 が完全反射防止膜となる膜の屈折率が得られる。本論文においてはガラス/空気界面における AR 膜への応用を目指しているため、(7-12) 式は簡単に $n_1 = n_2^{1/2}$ となる。実際には、物質の屈折率は光の波長に対して分散性を示すため、反射率を 0 にしたい任意の波長域における屈折率に合わせて AR 膜の屈折率および膜厚の値を設計する。

ここで、薄膜 Si 太陽電池において量子効率のもっとも高い波長 600 [nm] 付近における反射防止条件を考えると、AR 膜に要求される振幅条件および位相条件は (7-10) および (7-12) 式より、それぞれ以下のように求められる。

$$n_1(500\,nm) = \sqrt{n_2} = \sqrt{1.52} = 1.23$$

$$d = \frac{\lambda}{4n_1} = \frac{600}{4 \times 1.23} = 122.0\ [nm]$$

以上の結果より、空気/ガラス界面における AR 膜としては、屈折率 1.23 を有する物質が最適であり、膜厚が 122 [nm] の場合において波長 600 [nm] における光の反射率を 0 にできることがわかる。しかし、実際のガラス基板上における AR 膜では、完全反射防止となる n = 1.23 ほどの低屈折率材料が存在しない。そのため、屈折率 1.23 に次ぐ低い屈折率を有する MgF_2 (n = 1.38 @600 [nm] ）が用いられている[3,4]。その結果、ガラス表面の反射率を約 4 [%]から 1 [%] 程度にまで低減することが可能となる[1]。

7.2　試料の作製方法

反射防止膜の形成は、脱水 2-プロパノールによって希釈された液体ガラス（Liquid-glass G-type、（有）成瀬製畳）をガラス基板（Eagle XG, Corning）上へとスピンコートすることによって行う。混合溶媒中における 2-プロパノールおよび液体ガラスの体積比は 5 : 1 とした。反射防止膜の膜厚制御は、スピンコート時における基板の回転速度を 2000-8000 [rpm]の範囲で変化させることによって行った。溶媒の塗布後、電気炉（mini-I, AS ONE Co. Ltd.）を用いることによって大気中 70-500 [°C]での焼成処理を行い、ガラス基板上へと反射防止膜を形成した。LG 層の形成後、超純水を用いた超音波洗浄を行い、作製した試料の洗浄を行った。

7.3　光学モデルおよび反射率スペクトルを用いた反射防止膜の物性値評価

通常、反射防止膜として使用される薄膜の膜厚は 100 [nm]前後である。しかし、試料の膜厚の値が 200 [nm]程度からそれ以下である場合、透過率スペクトルに干渉縞がみられず、第 4 章 4 節にて紹介した手法による物性値解析を行うことが困難となる。本研究では、図 7.1 の光学モデルを用いて仮の反射率スペクトルを算出し、実測値とのフィッティングを行うことによって試料の屈折率および膜厚の同定を行った。以下で、フィッティングによる反射防止膜の物性値導出過程を簡略に説明する。

図 7.2 に本研究で用いた試料の光学モデルを示す。構築した光学モデルは、下地基板であるガラス基板、反射防止膜である液体ガラス層（LG 層）、およびそれらを挟み込む大気からなる。LG 層の膜厚を d 、各層の屈折率を n_{Air}（大気）、n_{LG}（LG 層）、および n_{Glass}（ガラス基板）として、光学モデルから LG 膜を介した試料の反射率 R_{ALG} を導出する。なお、n_{Glass} および n_{Air} の値にはそれぞれ代表的な光学ガラスである BK7 の屈折率[5]および真空の屈折率 1.0 を用いた。また、LG 層の屈折率 n_{LG} に関しては、ガラス基板中に真空の空隙（void space）が体積比率 x の割合で混在していると仮定し、以下の式に表したように定義した。

$$n_{\mathrm{LG}} = (1-x)n_{\mathrm{Glass}} + xn_{\mathrm{Air}} \quad (7-13)$$

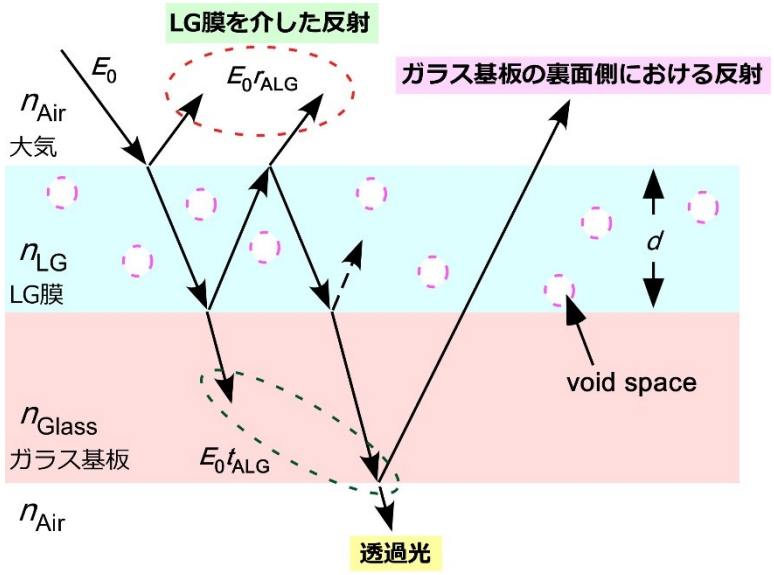

図 7.2　本研究で構築した光学モデル

また、実際に測定された反射率スペクトルには試料裏面におけるガラス/大気界面の反射が存在する。光学モデルを用いて反射率スペクトルのフィッティングを行う場合、この試料裏面における反射率 R_{GA} の影響を併せて考慮する必要がある。いま、LG 層を透過してガラス基板内部へと入射した光の透過率 T_{ALG} は次のように表される。

$$T_{ALG} = 1 - |r_{ALG}|^2 = 1 - R_{ALG} \quad (7-14)$$

LG 層を透過した光はガラス基板中を直進し、その後ガラス/大気界面へと到達する。ガラス/大気界面に到達した光は反射率 R_{GA} の割合で反射される。反射された光は再度ガラス基板中を直進し、LG 層中にて多重干渉の影響を受けたのちその大部分が大気中へと放出される。本光学モデルでは、計算の簡略化のため、裏面反射光における LG 膜中での多重干渉を考慮せず、その光のすべてが試料における全反射率に寄与するとし、試料全体の反射率スペクトル $R(\lambda)$を以下の式で定義した。

$$R(\lambda) = R_{ALG}(\lambda) + \big(1 - R_{ALG}(\lambda)\big)R_{GA}(\lambda) \quad (7-15)$$

なお、ガラス基板の厚みが測定波長に対して十分に厚いことから、（7-15）式を定義するにあたりガラス基板内部における光の位相の変化は考慮しないものとした。

反射防止膜の物性評価は、（7-15）式より導出された反射率スペクトルを用いて、光学モデルにおける LG 層の膜厚 d および空隙率（void ratio）x を調整し、実測値とフィッティングさせることにより行う。図 7.3(a,b) は構築した光学モデルにおいて、それぞれ LG 層の膜

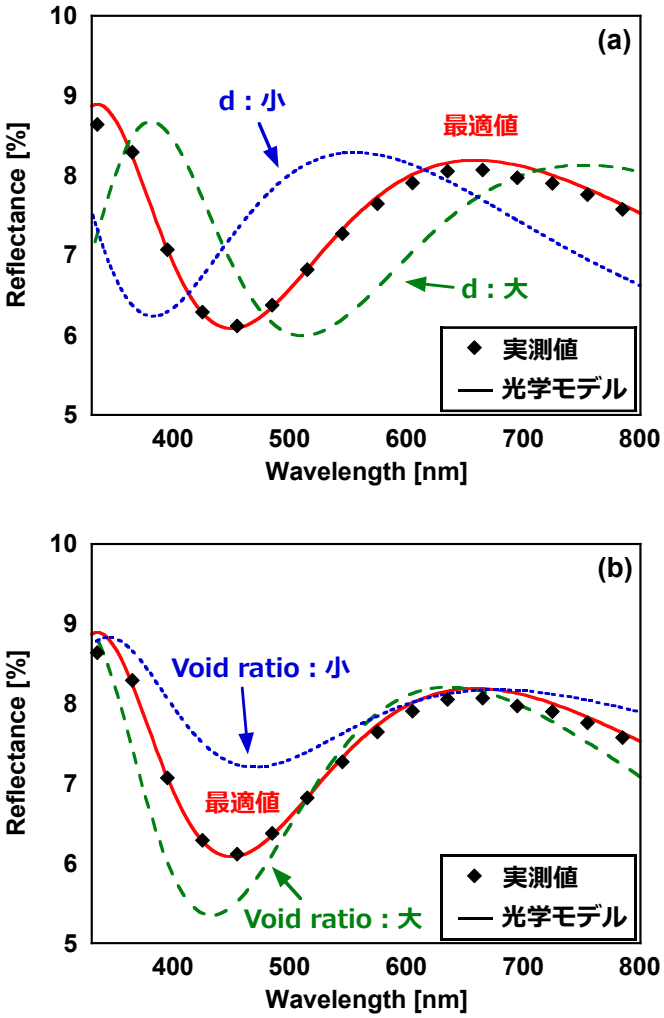

図 7.3　反射防止膜における反射率スペクトルの実測値および光学モデルを用いて算出した反射率スペクトルのフィッティング例. 光学モデルにおいて LG 層の（a）膜厚および（b）空隙率を変えた場合における反射率スペクトルの変化をそれぞれ図示した.

厚および空隙率を変えた場合において算出された反射率スペクトルおよびその実測値のフィッティング結果の例を示す。横軸に測定波長、縦軸に反射率の値を用いた。また、反射率スペクトルの実測値をドットで示し、光学モデルから算出された値を実線および破線を用いて表記した。図 7.3(a) より、光学モデルにおける LG 膜の膜厚を変えた場合、算出された反射率の波形が波長方向に横移動し、膜厚を厚くするほど長波長領域に反射率の極小値が移動することを確認した。一方、図 7.3(b) より、LG 層の空隙率が反射率における極小値の値に大きく影響を与えていることが確認でき、空隙の割合が高いほど算出された反射率の値が低下する傾向がみられた。また、LG 層の膜厚および空隙率の最適化後、光学モデルより得た反射率スペクトルの値は実測値と高い一致を示した。以上の結果より、本研究にて構

築した光学モデルおよび計算式が LG 膜により形成された反射防止膜の物性評価に有効であると考えられる。本節以降では、本研究で作製した反射防止膜の光学物性値の同定に、本節で構築した光学モデルを用いた。

7.4　液体ガラス層によるガラス基板上の反射防止効果

7.4.1　ガラス基板上への液体ガラス層の形成

はじめに、ガラス基板上に形成した LG 層における反射防止効果の検証を行う。ガラス基板上への LG 層の作製条件は、スピンコーティング法における基板回転速度 8000 [rpm] および焼成温度 250 [°C] を用いた。

図 7.4 に反射防止膜を含むガラス基板の反射率スペクトルを示す。実測値をシンボル、光学モデルより算出した値を破線にて表記し、参照としてガラス基板単体の反射率スペクトルを併せて示す。図より、ガラス基板単体の反射率スペクトルが測定波長である 300 [nm]から 800 [nm]の光に対してほぼ一定の反射率約 8 [%] を示していることがわかる。また、その反射率スペクトルの形状および値は、BK7 の屈折率および構築した光学モデルより導出した反射率スペクトルと良い一致を示した。

一方、LG 層の塗布を行ったガラス基板（Glass substrate with LG layer：以下、GLG 基板）における反射率スペクトルは測定波長に対して依存性を示した。この結果は、LG 層とガラス基板との間に屈折率の差が存在することを示唆する。また、GLG 基板における反射率の値は波長 500 [nm] 付近において最小値約 5.8 [%] を示し、同波長におけるガラス基板の反

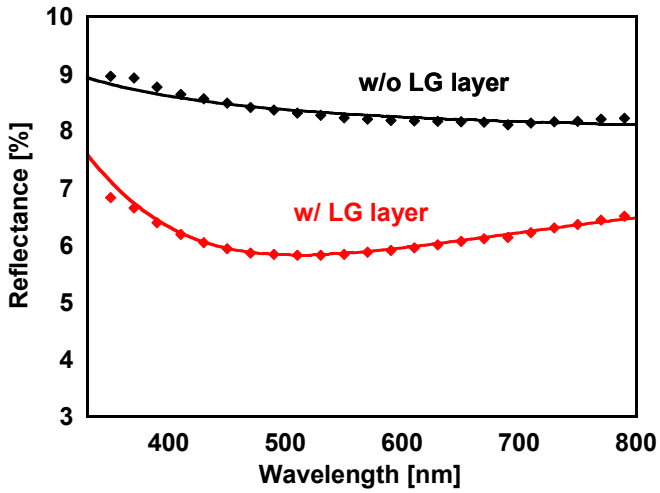

図 7.4　ガラス基板単体および LG 層を形成したガラス基板における反射率スペクトルの実測値（ドット）および光学モデルによるシミュレーション値（実線）の比較.　LG 層の形成条件としては回転速度 8000 [rpm] および焼成温度 250 [°C] を用いた.

射率 8.3 [%] に比べて約 2.5 [%] の低減がみられた。この結果は、液体ガラスを使用することによって形成した LG 層がガラス基板に対して反射防止膜効果を有していることを示す。

GLG 基板においても同様に光学モデルを使用して反射率スペクトルの導出を行い、LG 層の膜厚およびその内部における空隙率を調整することにより、反射率スペクトルをフィッティングした。図 7 の反射率スペクトルの実測値（ドット）および光学モデルによるシミュレーション値（実線）の比較から、それぞれのスペクトルが良く一致していることがわかる。この結果は、本研究で構築した光学モデルが GLG 基板の光学特性導出に有効であり、ガラス基板上に形成した LG 層における屈折率の波長依存性を BK7 および空気の屈折率の比として導出することが可能であるということを示す。また、反射率スペクトルのフィッティングから、LG 層における膜厚 87 [nm] および内部空隙率 23 [%] を得た。

図 7.5 に光学モデルから算出した空隙率 23 [%] における LG 層の屈折率の波長依存性を示す。比較として、BK7 および MgF_2 の屈折率を併せて示した。図より、BK7 の屈折率の値は波長に対してわずかに依存性を有しており、波長が短くなるに従いその値が増加する傾向が示された。また、その屈折率の値は波長 600 [nm] において約 1.51 である。一方、形成した LG 層における屈折率の値は、波長 600 [nm] において約 1.40 であり、BK7 に比べて約 0.1 低く、MgF_2（$n = 1.38$ @ 600 [nm] ）とほぼ同様の値であることを確認した。この結果は、LG 層をガラス基板における反射防止膜として用いることにより、MgF_2 膜とほぼ同様の反射防止効果が期待できることを示す。

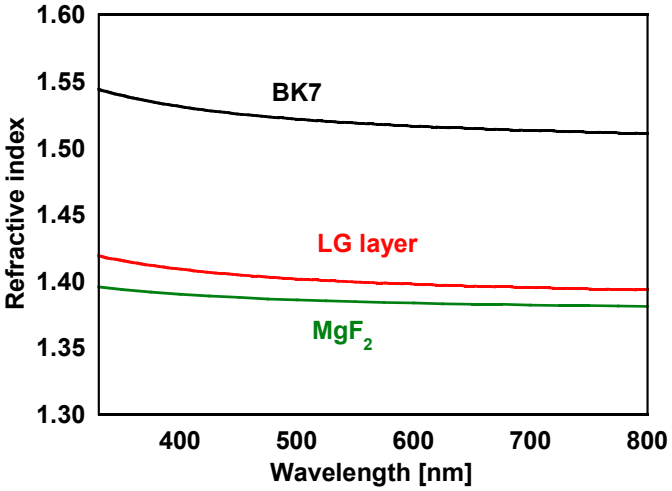

図 7.5　内部空隙率 23 [%] における LG 層の屈折率の波長依存性. 比較として BK7 および MgF_2 膜の屈折率スペクトルを併せて示した.

7.4.2　膜厚を変えた液体ガラス層の反射防止効果

形成した LG 層の膜厚を変えた場合における反射防止効果の変化を調べた。図 7.6 はスピンコーティングの回転速度を 2000、3000、4000、6000 および 8000 [rpm] と変化させて作製した GLG 基板の反射率スペクトルおよびその光学シミュレーション結果を示す。なお、すべての LG 層の焼成電気炉温度は 250 [°C]で行った。また、参考としてガラス基板単体の反射率スペクトルを併せて示した。図より、各 LG 層における反射率スペクトルの波形は、LG 層塗布時における回転速度が遅くなるに従い長波長側へと移動する傾向を示した。また、回転速度 3000 [rpm] および 2000 [rpm] の条件で作製した GLG 基板では明らかな干渉がみられた。一方、それらの反射率スペクトルにおける反射率の最小値に関しては、現れる波長域に違いがあるものの、回転速度 8000 [rpm] の条件にて作製した GLG 基板とほぼ同様の値である約 6 [%] を示した。

図 7.3(a,b) を用いて説明した光学モデルにおける反射率スペクトル推移、および図 7.6 における反射率スペクトルの変化から、スピンコーティング時における回転速度が遅くなるに従い、形成した LG 層の膜厚が増加していることが予測できる。また、反射率スペクトルにおける最小値の値がほぼ同様の値を示していることから、焼成温度 250 [°C] にて形成した LG 層の屈折率の値はその膜厚に関わらずほぼ同程度であることが示唆される。

次に、光学モデルから算出した反射率スペクトルとのフィッティング結果について述べる。LG 層の膜厚および空隙率を調整することにより算出した反射率スペクトルは回転速度を変えて作製したすべての試料の反射率スペクトルと良い一致を示した。図 7.7 に反射率ス

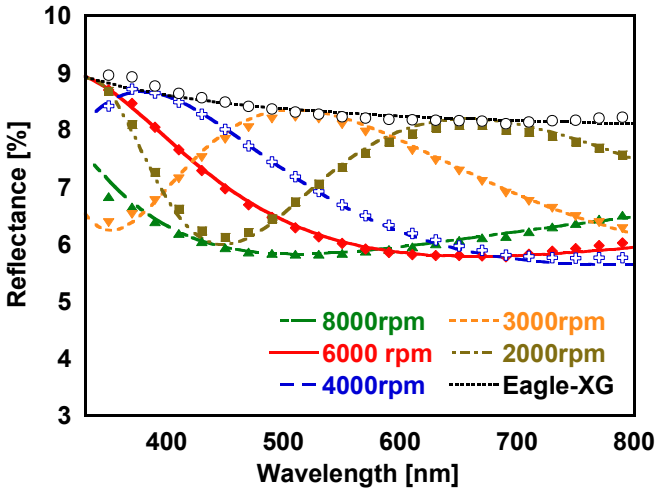

図 7.6　スピンコーティング速度を 2000-8000 [rpm] の範囲で変えて作製した GLG 基板における反射率スペクトル．実測値をドット、光学モデルから算出した値を実線および破線を用いて表記した．すべての試料は焼成温度 250 [°C] にて形成した．

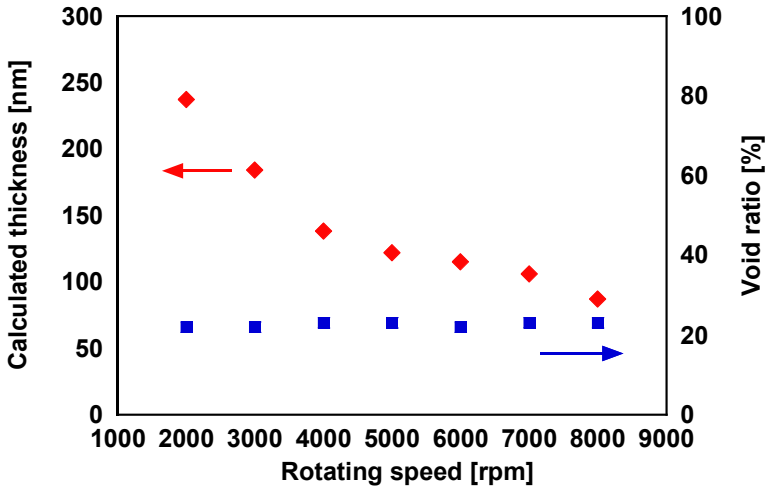

図 7.7　光学モデルより算出した反射率スペクトルとのフィッティングにより得た LG 層膜厚および内部空隙率のスピンコーティング速度依存性. すべての試料は焼成温度 250 [°C] で作製した.

ペクトルのフィッティング結果より導いた LG 層の膜厚および内部空隙率のスピンコーティング速度依存性を示す。図より、LG 層の膜厚はスピンコーティング回転速度の減少とともに大きく増加していることがわかる。その結果、LG 層の膜厚は 87 [nm]（8000 [rpm] ）から 237 [nm]（2000 [rpm] ）にまで増加した。また、各 LG 層における内部空隙率は LG 層の膜厚に関わらず 22-23 [%] と一定の値を示した。この結果は、焼成温度 250 [°C] において、形成時におけるスピンコーティング速度を変えることによって、ガラス基板上における LG 層の屈折率を変化させることなくその膜厚を調整可能であることを示す。

7.4.3　透明導電膜基板に対する液体ガラス層の反射防止効果

7.4.1 および 7.4.2 の結果より、ガラス基板上において 250 [°C] で焼成処理した LG 層が高い反射防止効果を有し、塗布時の基板回転速度を変えることり、LG 層の屈折率を変化させることなく膜厚を調整可能であることを示した。本項では、薄膜 Si 太陽電池用 TCO 基板への応用を目指して、市販の Asahi-VU 基板におけるガラス面上へ反射防止膜として LG 層の形成を行い、その光学特性の変化を評価した。なお、Asahi-VU 基板のガラス面上に形成を行う LG 層には、焼成温度 250 [°C]および回転速度 6000 [rpm] の製膜条件を用いた。この製膜条件によって形成した LG 層における計算膜厚および波長 600 [nm] における屈折率の値は、それぞれ 115 [nm] および 1.40 である。なお、この LG 層における計算膜厚の値は、LG 層の屈折率および（7-10）式より導出した一次反射光が打ち消し合う反射防止膜厚 107 [nm] と近しい値を示すことから、薄膜 Si 系太陽電池において光の吸収感度の高い波長 600 [nm] 付近における高い反射防止効果を見込むことができる。

図 7.8(a) に Asahi-VU 基板のガラス面上における LG 層形成の有無における反射率スペクトルの比較を示す。図の反射率スペクトルの比較において、LG 層をガラス面上に形成することにより、波長 400 [nm] 以上における反射率の低下を確認した。また、反射率の低下量は長波長領域に行くに従い増加する傾向を示した。

次に、LG 層形成後における Asahi-VU 基板の反射率変化量を評価する。図 7.8(b) に LG 層形成前後における反射率スペクトルの差を示す。また、比較として Eagle XG 基板における LG 層形成前後の反射率スペクトルの差を併せて記述した。横軸に波長、縦軸に各試料における反射率の差を示した。図より、LG 層の形成前後における Asahi-VU 基板の反射率差

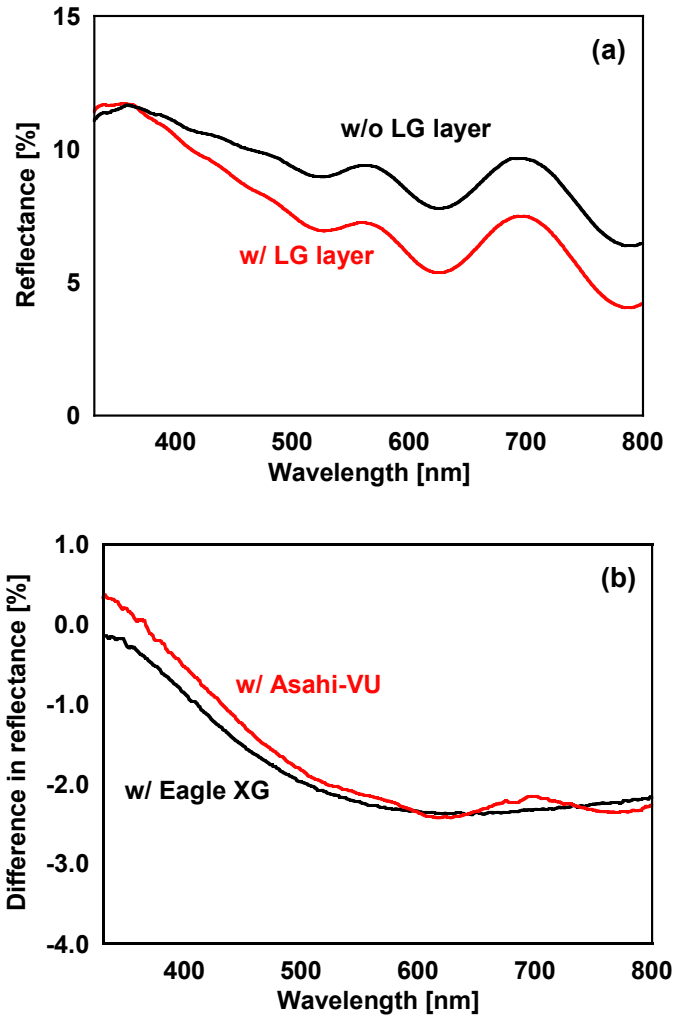

図 7.8　(a) LG 層形成の有無における Asahi-VU 基板の反射率スペクトルの比較および (b) LG 層形成前後における Asahi-VU および Eagle XG 基板の反射率差の波長依存性. すべての試料における LG 層の形成は回転速度 6000 [rpm]、焼成温度 250 [°C] にて行った.

は、波長 400 [nm] から 500 [nm] の範囲において大きく増加し、波長 500 [nm] から 800 [nm] の範囲では飽和した。この反射率スペクトルの変化は Eagle XG 基板の場合においても同様の傾向がみられ、TCO 膜の有無にかかわらず LG 層が反射防止膜として機能していることを示した。また、波長 600 [nm] 付近における反射率の変化量では、LG 層を形成した Asahi-VU 基板（以下、VULG 基板）および GLG 基板の両方の試料において約 2.4 [%] の低下を確認した。一方、500 [nm] 以下の波長域において、VULG 基板の反射率差が GLG 基板のものに比べて低くなる傾向がみられた。この結果は、Asahi-VU 基板に使用されている青板ガラスおよび Eagle XG 基板における希釈液体ガラス溶媒に対する濡れ性の差に要因があると考えられ、LG 層の膜厚がわずかに厚く形成されたことにより、短波長領域における反射防止効果が減少したために生じたものと推測できる。つまり、LG 層形成時における回転速度を微調整することにより対応が可能である。

7.4.4　太陽電池構造における反射防止効果の検討

7.4.3 において、本研究で作製した低屈折 LG 層が TCO 基板における反射防止膜としても有効であることを示した。本項では実際に VULG 基板上へと薄膜 Si 太陽電池の形成を行い、LG 層の形成が太陽電池の発電特性に与える影響について評価する。VULG 基板上に表 4.2 の作製条件を用いた薄膜 a-Si:H 太陽電池を形成し、LG 層の形成を行っていない Asahi-VU 基板上に形成された太陽電池から得られた発電特性との比較を行った。なお電極形成後、作製した a-Si:H 太陽電池は、電池構造形成後 180 [°C]に保った恒温乾燥機中にて 1 時間加熱し、アニールを行った

はじめに太陽電池構造における反射ロスの波長依存性を評価した。図 7.9 に LG 反射防止層形成の有無における太陽電池構造の反射率スペクトルを示す。なお、反射防止膜である LG 層の形成条件には、回転速度 6000 [rpm] および焼成温度 250 [°C] を用いた。図より、

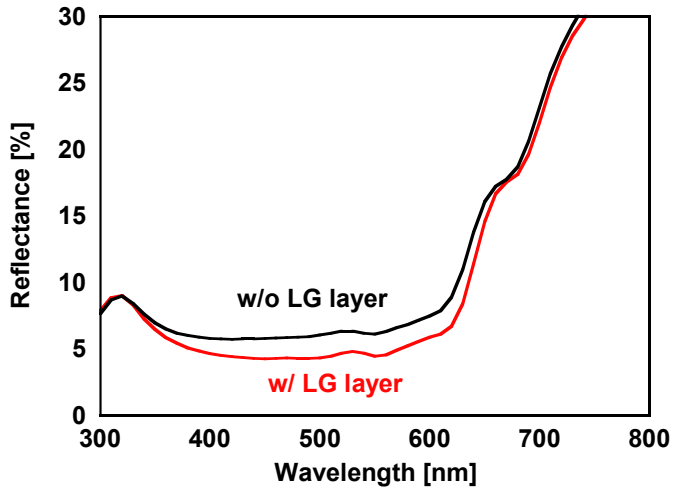

図 7.9　LG 層形成の有無における薄膜 a-Si:H 太陽電池構造での反射率スペクトルの比較

LG 層の形成による、波長 350-650 [nm] における太陽電池構造での反射率の低下を確認した。また、その反射率の低下量は波長 350-650 [nm] において約 1.5-2.5 [%] 程度であった。この結果は、LG 層が太陽電池構造においても反射防止膜として機能していることを示す。

図 7.10 に作製された太陽電池における *J-V* 特性の比較を示す。また、それぞれの太陽電池の発電特性および波長 600 [nm] における各電極基板の反射率の値 R_{600} を表 7.1 に記述した。図の J-V 特性の比較より、LG 層の形成を行った太陽電池から高い電流密度が得られることを確認した。この電流密度の向上は、形成した LG 層の反射防止効果により、太陽電池内部へと取り込まれる光の総量が増加したために生じたものと推測できる。その結果、LG 層の形成により、太陽電池における J_{SC} の値は 13.7 [mA/cm^2] から 15.1 [mA/cm^2] へと向上した。一方、太陽電池の V_{OC} および *FF* に関しては、LG 層形成の有無により大きな変化がみられず、それぞれ約 0.94 [V] および 0.64 の値を得た。以上の結果から、LG 層の形成により、太陽電池における他の発電特性を低下させることなく、電流密度の値を向上可能であることを示した。

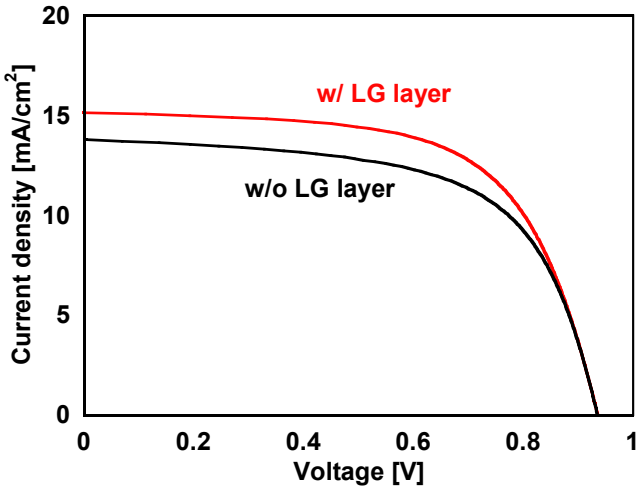

図 7.10　LG 層の有無における Asahi-VU 基板上に形成した薄膜 a-Si:H 太陽電池における *J-V* 特性の比較. LG 層は焼成温度 250 [°C] および回転速度 6000 [rpm] にて形成した.

表 7.1　LG 層の有無における Asahi-VU 基板上に形成した薄膜 a-Si:H 太陽電池の発電特性比較

LG 層	J_{SC} [mA/cm^2]	V_{OC} [V]	*FF*	η [%]	R_{600} [%]
あり	15.13	0.94	0.63	8.93	6.0
なし	13.66	0.94	0.62	7.93	8.4

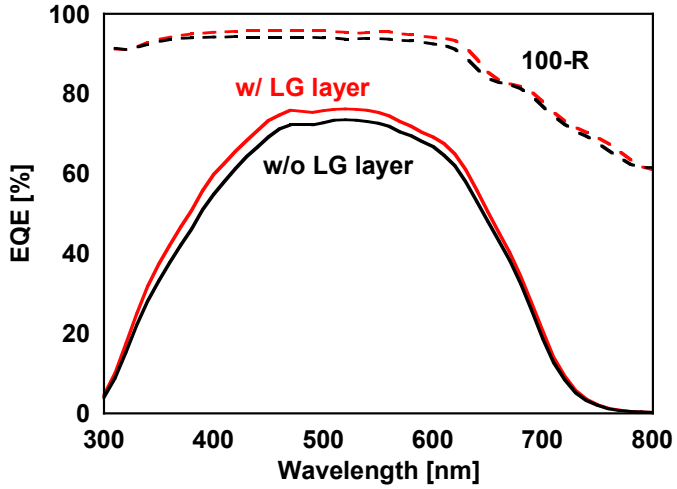

図 7.11　LG 層形成有無における太陽電池の量子効率波長依存性. 反射率測定の結果より導出した太陽電池構造における反射ロススペクトル（100-*R*）を併せて示した.

図 7.11 に LG 層形成有無における太陽電池の量子効率波長依存性を示す。また参考として、図 7.9 に示した電池構造における反射率スペクトルの結果より求めた反射損失の割合 100 – *R* [%] を破線により併記した。図より、LG 層の形成を行った太陽電池において波長 350-650 [nm] における量子効率の値が向上していることが確認できる。この量子効率の向上は、図 7.9 における反射率スペクトルの減少とも良い相関を示し、LG 層の形成によって太陽電池内部へと取り込まれる光の総量が増加していることを示した。以上の結果より、低屈折率 LG 層が薄膜 Si 太陽電池のガラス基板表面において高い反射防止効果を有しており、太陽電池の変換効率を向上させることが可能であることを示した。

7.5　焼成温度を変えて形成した液体ガラス層における反射防止効果

7.4 の実験結果より、液体ガラスを用いて形成したガラス基板上の LG 層がガラス基板に対して低い屈折率を有しており、膜厚の調整を行うことによって任意の波長における反射防止膜として機能可能であることを示した。また、薄膜 a-Si:H 太陽電池の反射防止膜としてこの低屈折率 LG 層を用いた場合において、太陽電池表面における光の反射ロスを低減可能であり、太陽電池における電流密度の向上を通し、太陽電池の変換効率を向上させることが可能であることを示した。本節では、LG 層の更なる低屈折率化および低反射化を目指し、焼成温度を変えた LG 層の形成を行い、その光学的特性の変化を評価した。

7.5.1　液体ガラス層における光学特性の評価

LG 層形成時における焼成温度を変化させた GLG 基板を作製し、その光学特性の変化を評価した。LG 層における光学的特性は、7.3 にて構築した光学モデルから算出した反射率スペクトルと実測値とのフィッティングにより導出した。

図 7.12 に LG 層形成時の焼成温度を 70、200、250、300、400 および 500 [°C] と変化させて作製した GLG 基板の反射率スペクトルの実測値、およびその光学モデルとのフィッティング結果の比較を示す。また、参考としてガラス基板単体の反射率スペクトルを併せて示した。なお、ガラス基板上への液体ガラスの塗布はスピンコーティング速度 8000 [rpm] にて行い、焼成時間を 1 時間とした。図より、LG 層形成時における焼成温度を変えた GLG 基板はその焼成温度に応じて異なる反射率スペクトルを示していることがわかる。また、その反射率は波長 330-800 [nm] および焼成温度 70-500 [°C] の範囲においてガラス基板単体の反射率よりも低い値を示した。各 GLG 基板における反射率スペクトルの最小値の値は焼成温度に対して依存性を示し、特に、焼成温度 300 [°C] にて作製した GLG 基板において、約 5.4 [%] （波長 400 [nm] ）の最も低い反射率の値を得た。これらの結果は、焼成温度を変えて形成した GLG 基板がガラス基板単体に比べて低い屈折率を有しており、焼成温度を変えることによってその屈折率の値が変化していることを示す。

次に、光学モデルから算出した反射率スペクトルとのフィッティング結果について述べる。反射率スペクトルの光学モデルとのフィッティングにより、すべての GLG 基板において反射率スペクトルの良い一致を示す LG 層の膜厚および空隙率を導出した。この結果は、

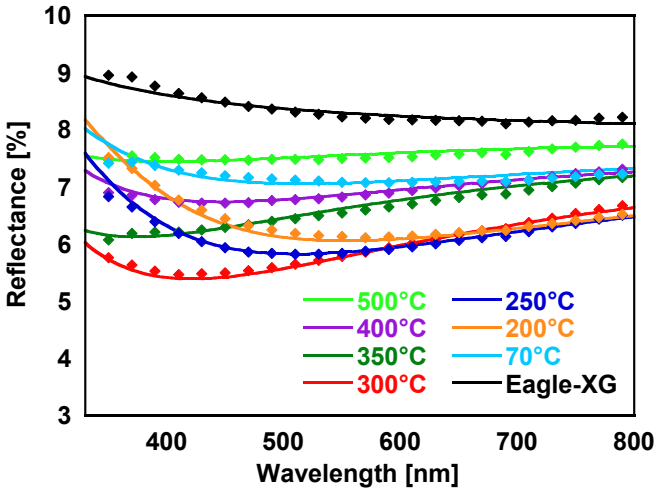

図 7.12　焼成温度を変えて形成した LG 層を有する GLG 基板における反射率スペクトルの実測値（ドット）およびその光がモデルとのフィッティング結果（実線）の比較. すべての試料の形成はスピンコーティング速度 8000 [rpm] にて行い、参考としてガラス基板単体の反射率スペクトルを併せて示した.

LG 層の焼成温度を変えた場合においても 7.3 にて構築を行った光学モデルの仮定が成立していることを示す。

各焼成温度において形成した LG 層の膜厚の変化について述べる。光学フィッティングの結果より導出した焼成温度 70-500 [°C] における LG 層の膜厚の推移を図 7.13(a) に示す。横軸を焼成温度、縦軸を導出した LG 層の膜厚とした。LG 層の膜厚は試料の焼成温度に対して高い依存性を示した。算出した LG 層の膜厚は、焼成温度 70 [°C] において約 78 [nm] が得られ、焼成温度を 200 [°C] とした場合において約 93 [nm] にまで増加した。一方、焼成温度を 200 [°C] 以上として形成した LG 層の膜厚は焼成温度の増加とともに減少する傾向を示し、焼成温度 500 [°C] では約 51 [nm] と焼成温度 70 [°C] において形成された LG 層の膜厚よりも低い値を示した。

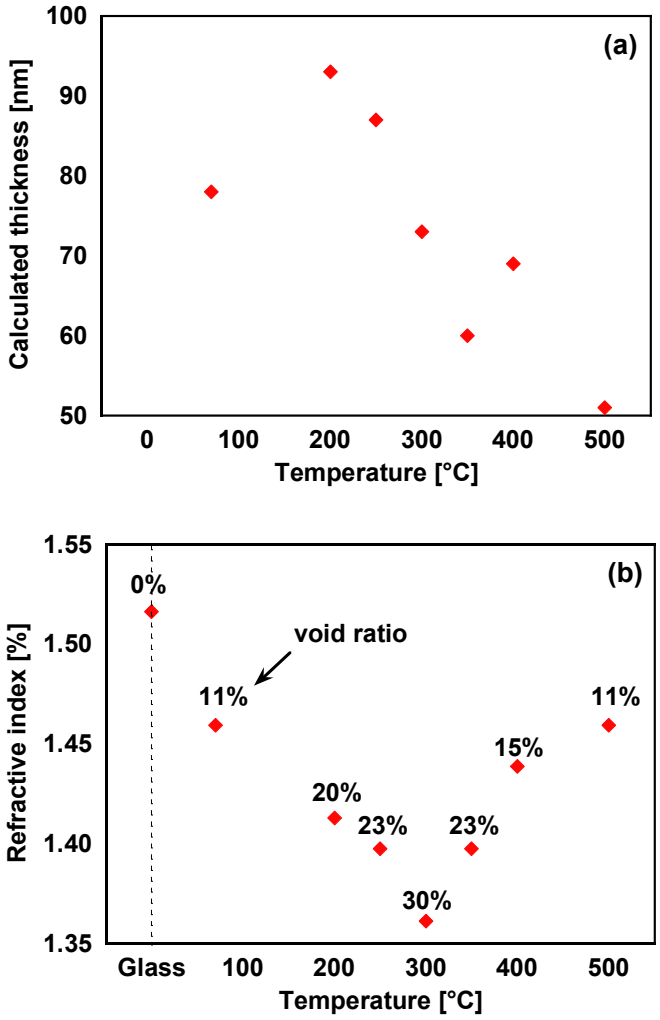

図 7.13　光学モデルとの反射率スペクトルのフィッティングにより算出した LG 層の（a）膜厚および（b）屈折率における焼成温度依存性.　なお、すべての LG 層はスピンコーティング速度 8000 [rpm] にてガラス基板上に形成した。

光学モデルとのフィッティングの結果から導出した波長 600 [nm] における LG 層の屈折率の推移を図 7.13(b) に示す。横軸に焼成温度、縦軸に波長 600 [nm] における LG 層の屈折率を示し、それぞれの焼成温度における LG 層の内部空隙率の値をデータ点上に表記した。また、ガラス基板単体の空隙率を 0 [%] とし、その屈折率の値を焼成温度 0 [°C] に相当する位置に併せて図示した。図より、光学モデルから算出した LG 層における内部空隙率および屈折率は焼成温度に対してそれぞれ大きく変化していることを確認した。焼成温度が 70-300 [°C] の範囲において、焼成温度の増加に比例する形で LG 層の屈折率が低下する傾向がみられた。その結果、LG 層における波長 600 [nm] での屈折率の値は 1.46（70 [°C] ）から 1.36（300 [°C] ）へと減少し、250 [°C] において焼成した LG 層の屈折率（1.40、@600 [nm] ）と比べて低い値を示した。一方、LG 層の焼成温度を 300 [°C] 以上とした場合において、LG 層の屈折率は焼成温度とともに大きく増加する傾向を示し、焼成温度 500 [°C] における LG 層の屈折率の値は、焼成温度を 70 [°C] とした LG 層とほぼ同様値を示した。

この LG 層における膜厚および屈折率の変化は LG 層内部における微小な空隙の発生と消滅に起因しているものと考えられる。図 7.14(a-d) に LG 層内部における各焼成温度域での空隙分布の予想を示す。まず、焼成温度が 70 [°C] 付近での低温領域において、ガラス基板上に塗布された希釈液体ガラス膜内部より有機溶媒がゆっくりと蒸発し、その過程において液体ガラスの固化が生じるため、比較的緻密な構造を有する LG 層が均一に形成される（図 7.14(a)）。次に 200 [°C] 以上の焼成温度域においては、LG 層の固化と有機溶媒の揮発が同時に発生することにより、内部に空隙やピンホールを有する LG 層の形成が行われる（図 7.14(b)）。この空隙の存在により、焼成温度 200 および 250 [°C]において形成した LG 層の膜厚は、70 [°C] で焼成した LG 層に比べて増加すると考えた。また、200 [°C] 以上で

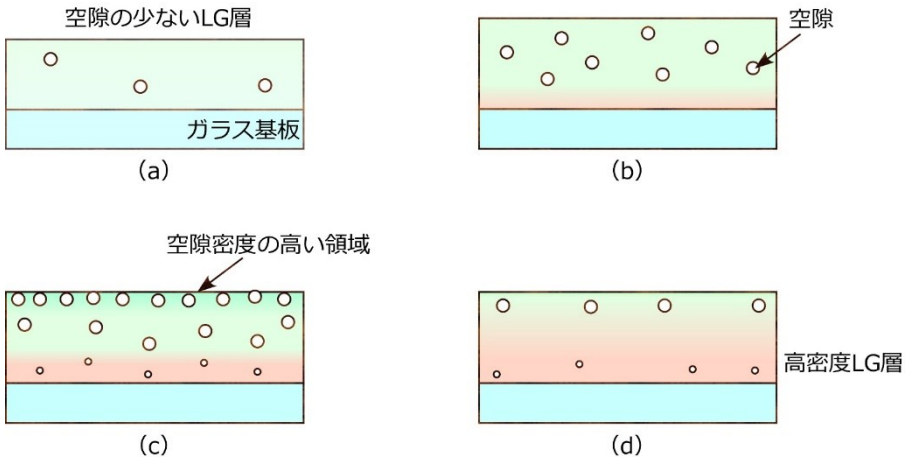

図 7.14　各焼成温度において形成した LG 層内部における空隙密度の推移予想；(a) 70 [°C] 程度、(b) 70-200 [°C] 付近、(c) 200-300 [°C] および (d) 300 [°C] 以上における焼成処理.

焼成処理した LG 層に関しては、熱によって LG 層を構成する SiO_2 分子間の束縛が弱まり、LG 層内部における空隙密度の変化が生じることが予想できる。その結果、LG 層内部に存在する空隙は LG 層表面へと押し上げられ、LG 層表面に空隙密度の高い領域が形成される（図 7.14(c)）。この空隙密度の高い LG 層領域が形成されることにより、焼成温度が 200-300 [°C] においては LG 層の屈折率の低下が生じる。一方で、熱運動により空隙密度の値が大きく低下した LG 層下部における屈折率の値はガラス自体の屈折率へと近づき、最終的には下地のガラス基板とほぼ同様の屈折率を有する LG 層領域を形成する。そのため、200 [°C] 以上の焼成では低屈折率を示す LG 層の膜厚の減少が観測される。また、300 [°C] 以上にて焼成を行った場合では、LG 層の再表面へと移動した空隙が SiO_2 分子間の熱運動によって充填され、また、LG 層下部における高屈折率領域の増加が促進されるため、LG 層における計算膜厚の減少および高屈折率化が発生する（図 7.14(d)）。

以上の仮説は、本研究で構築した光学モデルから算出した反射率スペクトルの値が実測値の反射率スペクトルの値と高い一致を示していることからも確からしいと考えられが、この仮説を実証するためには LG 層のより詳細な評価が必要となる。

7.5.2　焼成温度 300 [°C]にて形成した液体ガラス層における光学特性の膜厚依存性

7.5.1 の実験結果より、焼成温度 300 [°C] において最も低い屈折率を有する LG 層の形成を確認した。この低屈折 LG 層を反射防止膜として用いることにより、薄膜 Si 太陽電池の更なる変換効率向上を期待することができる。本項では、焼成温度 300 [°C] においてスピンコーティング速度を変えて LG 層の形成を行い、その光学特性における膜厚依存性の評価を行う。

図 7.15 に焼成温度 300 [°C] における液体ガラスのスピンコーティング速度を 2000、3000、4000、5000、6000 および 8000 [rpm] と変化させて形成した GLG 基板の反射率スペクトルおよび光学モデルより算出したシミュレーション値との比較を示す。図より、LG 層形成時におけるスピンコーティング速度が減少するに従い、反射率スペクトルの極小値を示す波長域が長波長側へと移動することを確認した。また、スピンコーティング速度を 2000 [rpm] とした場合において反射率スペクトルの干渉がみられた。この結果は、LG 層の膜厚がスピンコーティング速度の減少に伴い増加していることを示す。また、GLG 基板における反射率スペクトルの極小値が、LG 層形成時におけるスピンコーティング速度によって変化していることを確認した。この結果は、焼成温度 300 [°C] において形成した LG 層の屈折率の値が LG 層塗布時の膜厚に対して依存性を有しているということを示す。また得られた反射率スペクトルの最小値は、回転速度 4000 [rpm]、波長約 570 [nm] において約 4.9 [%] を示した。この反射率の値は 250 [°C] の焼成条件において形成した GLG 基板における同波長での反射率に比べて約 1 [%] 低い値であり、ガラス基板単体の反射率と比べて 3 [%] 以上の低下を示す。

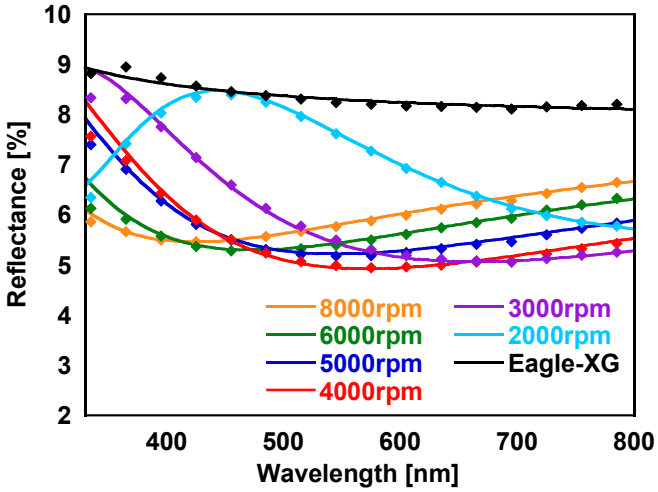

図 7.15　スピンコーティング速度を 2000-8000 [rpm]の範囲で変えて作製した GLG 基板における反射率スペクトル. 実測値をドット、光学モデルから算出した値を実線として表記した. すべての LG 層は焼成温度 300 [°C]にて形成した.

次に、光学モデルから算出した反射率スペクトルとのフィッティングにより、LG 層における各物性値の導出を行った。図 7.16(a) は光学モデルのフィッティングより算出した LG 層における膜厚のスピンコーティング依存性を示す。また比較として、焼成温度 250 [°C] において形成した各スピンコーティング速度での LG 層の膜厚を併せて示した。図より、250 [°C] の焼成温度で形成した LG 層と同様に、焼成温度 300 [°C] の条件にて形成した LG 層においてもスピンコーティング速度が減少とともに LG 層の膜厚が大きく増加する傾向がみられた。また、LG 層の膜厚はスピンコーティング速度を 8000 [rpm] から 2000 [rpm] に減少させた結果、73 [nm] から 161 [nm] に増加した。また、図 7.13(a) でもみられたように、300 [°C] の条件にて焼成した各回転速度における LG 層の膜厚は、250 [°C] にて焼成した試料に比べて、すべてのスピンコーティング速度で低い値を示した。

図 7.16(b) に導出した波長 600 [nm] での LG 層における屈折率のスピンコーティング速度依存性を示す。また参考として、光学モデルを用いて導出した各 LG 層における内部空隙率の値をそれぞれのデータ点上へと表記した。図より、形成した LG 層の屈折率が製膜時の回転速度に応じて変化していることを示した。スピンコーティング速度の値を 4000-8000 [rpm] とした場合において、スピンコーティング速度の増加に伴い LG 層の屈折率の値は低下する傾向を示した。結果として、スピンコーティング速度 4000 [rpm] において波長 600 [nm] における LG 層の屈折率 1.34 および内部空隙率 34 [%] の試料を得た。この LG 層膜厚の増加に対応した屈折率の低下は、図 7.14(c)における空隙率密度の高い領域生成によって説明することが可能である。液体ガラス塗布時の膜厚を厚くした場合、焼成時における内部空隙の発生量は増加する。この大量に発生した内部空隙が熱運動によって LG 層表面に集

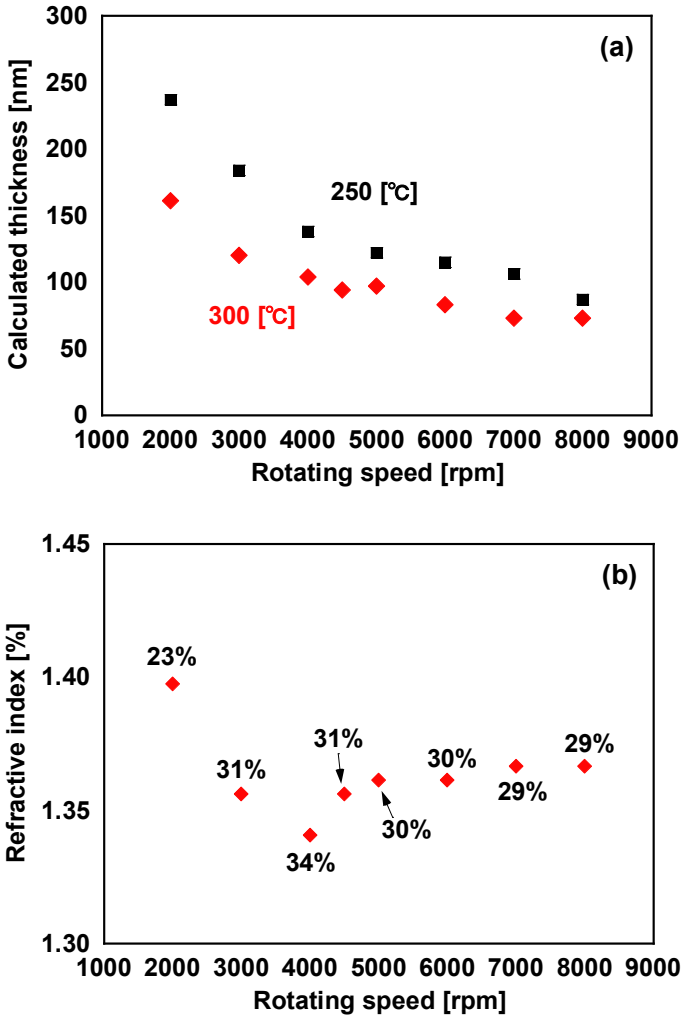

図 7.16　光学モデルとの反射率スペクトルのフィッティングにより算出した（a）焼成温度 250 [℃] および 300 [℃] における LG 層の膜厚および（b）波長 600 [nm] における屈折率の回転速度依存性. 参考として、各回転速度における LG 層の内部空隙率を図 (b) 中に併せて表記した.

まることにより、LG 層膜厚が薄い場合に比べてより内部空隙密度の高い領域が LG 層表面に形成される。その結果、LG 層の膜厚の増加ともに LG 層表面の密度が低下し、低屈折率 LG 層が形成されると考えられる。一方、スピンコーティング速度を 4000-2000 [rpm] とした場合において、スピンコーティング速度の減少に伴い、LG 層における屈折率の増加がみられた。その結果、回転速度 2000 [rpm] における LG 層の内部空隙率および波長 600 [nm] における屈折率の値はそれぞれ 23 [%] および 1.40 へと減少した。

この低回転速度領域における屈折率の増加は、LG 層焼成後において行われる超音波洗浄処理によって LG 層表面に形成された空隙密度の高い領域が除去されたために生じると予

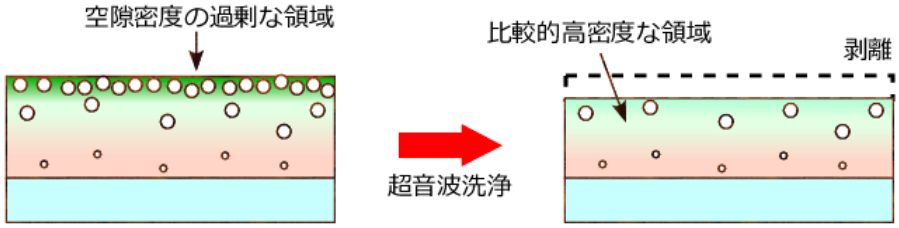

図 7.17　LG 層中における空隙密度過剰領域の形成および超音波洗浄による剥離

想できる（図 7.17）。LG 層の膜厚を厚くした場合、LG 層表面に形成される空隙の密度が増加する。さらに膜厚を厚くした場合、LG 層表面における空隙の割合が過剰となり、その強度は大きく低下する。そのため、超音波洗浄における衝撃によって膜強度の弱い LG 層表面の剥離が発生し、比較的高密度な LG 層が表面に露出する。結果、膜厚が薄い場合に比べて屈折率の上昇が生じる。この仮定は、図 7.16(a) における焼成温度を変えて形成した LG 層における膜厚の差が LG 層膜厚の増加とともに大きくなっていることからも確からしいと考えられる。しかし、図 7.14 の仮定と同様に、証明にはさらなる詳細な評価が必要となる。

以上より、スピンコーティング速度 4000 [rpm] において、空隙率 34 [%]および膜厚 104 [nm] を有する LG 層が得られた。またその屈折率の値は波長 600 [nm]において 1.34 であり、同波長における MgF_2 の屈折率 1.38 と比べても低い値を示した。この結果から、本研究にて形成した LG 層を用いることにより、MgF_2 よりも高い反射防止効果が得られることが期待できる。

図 7.18 にスピンコーティング速度 4000 [rpm] において形成した LG 層の反射率スペクトル、および光学モデルを用いて算出した MgF_2 層における反射率スペクトルの比較を示す。なお、計算に使用した MgF_2 層の膜厚は波長 600 [nm] における反射率の値が最少となる約 109 [nm] とした。また参考として、波長 600 [nm] における絶対反射防止膜条件である屈折率 1.23 および膜厚 122 [nm] の値を用い、同じく光学モデルを用いて算出したガラス基板の反射率スペクトルを併せて示した。図より、本研究において形成した LG 層の反射防止効果が MgF_2 層よりも高く、理想的な反射防止膜における反射率スペクトルにより近い値を示していることが確認できる。この反射率スペクトルの比較からも、液体ガラス溶媒塗布により形成したガラス基板表面上の低屈折率ガラス層が、既存の反射防止膜以上の反射率低減効果を有していることを示すことができた。

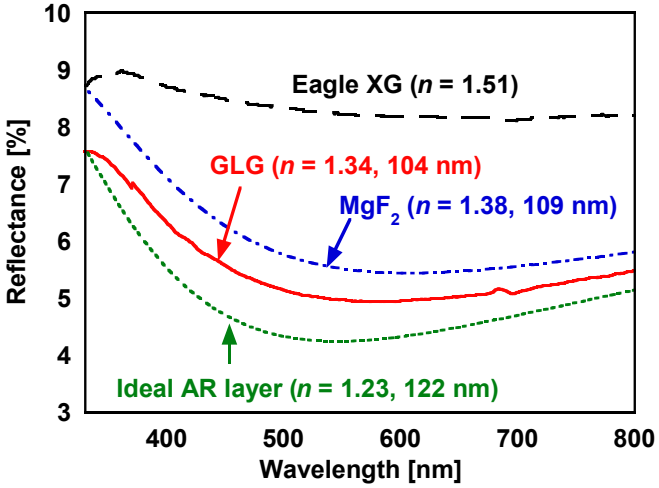

図 7.18　焼成温度 300 [°C]、スピンコーティング速度 4000 [rpm] の条件で形成した GLG 基板における反射率スペクトル、および光学モデルにより算出した MgF_2 膜と理想的な反射防止膜の反射率スペクトルの比較. 各反射防止膜の屈折率および膜厚の値を図中に表記し、比較として Eagle XG 基板単体における反射率スペクトルの値を併せて示す.

7.5.3　透明導電膜基板に対する反射防止膜効果の検証

本項では、7.5.2 にて評価した LG 層を透明電極基板における反射防止膜として応用し、その反射防止効果の検討を行う。

図 7.19(a) に作製した VULG 基板および下地として用いた Asahi-VU 基板の反射率スペクトルの比較を示す。なお、LG 層は焼成温度 300 [°C] および回転速度 4000 [rpm] の作製条件を用いて形成した。図の反射率スペクトルの比較から、反射防止膜として LG 層の形成を行うことにより、波長 350 [nm] 以降における反射の低下がみられ、その低下量は基板に GLG 基板に入射した光の波長とともに増加する傾向がみられた。

次に、LG 層を形成したことによる Asahi-VU 基板における反射率低減量を評価した。図 7.19 (b) に LG 層形成前後における Asahi-VU 基板およびガラス基板における反射率低減量の比較を示す。焼成温度 300 [°C] において、LG 層を形成する下地基板として Asahi-VU 基板を用いた場合とガラス基板を用いた場合では、反射防止効果が最も強く表れる波長域およびその反射率低減量に違いがみられた。ガラス基板を下地として用いた場合、その反射率の低減効果は波長 300-800 [nm] のすべての波長域において生じ、波長 550 [nm] 近傍において最も高い反射防止効果を示した。またその反射率低減量の値としては、波長約 570 [nm] において最大値約 3.2 [%] を得た。一方、Asahi-VU 基板を下地として LG 層の形成を行った場合、最も強い反射防止効果が得られる波長域は長波長側へと移動し、その反射低減量の最大値は波長約 650 [nm] において約 2.9 [%] となった。この反射率低減量の値は、焼成温度

250 [°C] で形成した LG 層における反射率低減量の最大値約 2.4 [%] と比べて高い値を示したが、一方で、GLG 基板における反射率低減量の最大値約 3.2 [%] に比べてわずかに低い値となった。この下地基板の違いによる反射防止効果の差は、液体ガラス溶媒に対する基板の濡れ性の違いにより、LG 層の膜厚に変化が生じたためだと考えられる。図 7.8(b) より、Asahi-VU 基板上に形成した LG 層の膜厚は Eagle XG 基板に形成した場合に比べて厚くなる

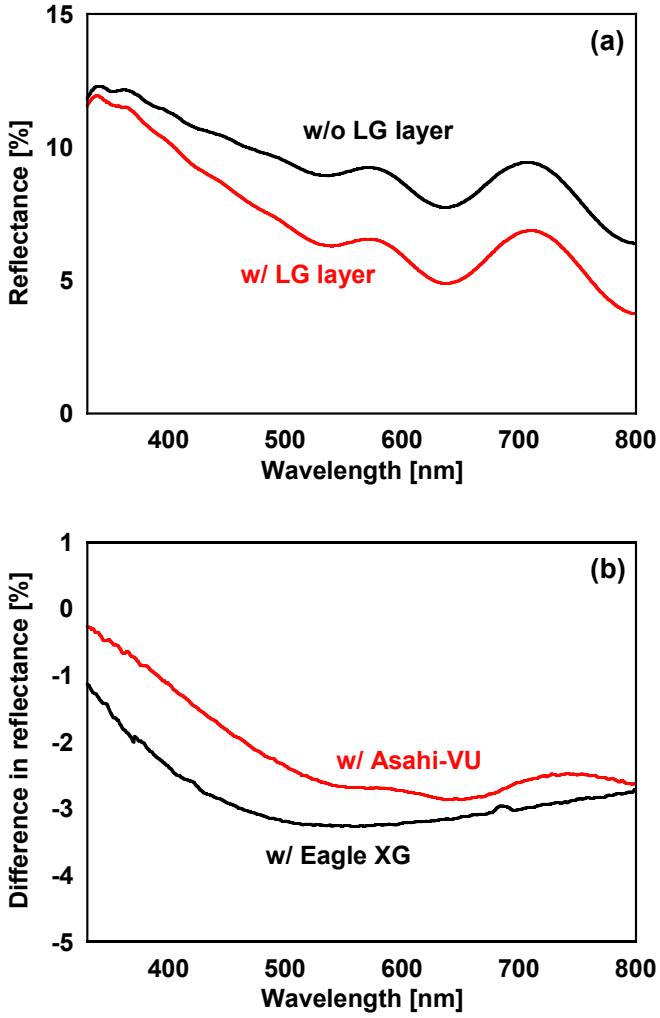

図 7.19　(a) LG 層形成の有無における Asahi-VU 基板の反射率スペクトルの比較および (b) LG 層形成前後における Asahi-VU および Eagle XG 基板の反射率低減量の波長依存性. すべての試料における LG 層の形成は回転速度 4000 [rpm]、焼成温度 300 [°C] にて行った.

傾向を示す。また図 7.16(b) より、焼成温度 300 [°C] において形成した LG 層の屈折率の値は、LG 層の膜厚が 104 [nm] 以上において大きく増加する結果を示す。これらの結果から、液体ガラスに対する濡れ製の違いにより、Asahi-VU 基板上における LG 層の膜厚および屈折率の値が増加し、反射防止効果の変化が生じたと考えられる。しかし、この反射防止効果の低下は LG 層塗布時におけるスピンコーティング速度を調整することによって低下可能であり、更なる反射率低減効果の向上を期待できる。

まとめ

本章では低コストかつ大面積基板上への応用が容易であることから、液体ガラスを用いたガラス基板上の反射防止膜形成に関する研究を行った。ガラス基板上への反射防止膜形成は 2-プロパノールによって希釈した液体ガラスをスピンコーティング法によりガラス基板上へと塗布し、大気中において 70-500 [°C]の温度で焼成処理を施すことにより行った。光学モデルの構築を行い、反射率測定より得た反射率スペクトルの実測値および光学モデルから算出した計算値のフィッティングを行うことによって、形成した LG 層の屈折率および膜厚を同定した。

焼成温度 250 [°C]において、形成した LG 層の反射率スペクトルの値はガラス基板単体の反射率スペクトルに比べて低い値を示すことを確認した。光学モデルから算出した反射率スペクトルとのフィッティングを行った結果、実測値の値と良い一致を示す屈折率および膜厚の値を得た。スピンコーティング速度を 2000-8000 [rpm] の範囲で変化させて LG 層の形成を行ったところ、光学モデルから算出した LG 層の膜厚の値がスピンコーティング速度の減少に伴い増加する傾向にあることを確認した。また、LG 層の屈折率の値は膜厚に対して依存性を示さず、波長 600 [nm] において約 1.40 の屈折率を得た。スピンコーティング速度 6000 [rpm] において LG 層を Asahi-VU 基板のガラス面側に形成した場合において、波長 600 [nm] 付近における約 2.4 [%] の反射損失低減を図ることが可能であることを示した。また、作製した電極上に i 層膜厚 450 [nm] の薄膜 a-Si:H 太陽電池を形成した場合において、LG 層の形成を行っていない電極基板上に形成された太陽電池に比べて約 1.5 [mA/cm^2] の J_{SC} 向上を図ることに成功し、発電効率の値を約 8.0 [%] から 8.9 [%] に増加させた。

焼成温度を 70-500 [°C]の範囲で変化させてガラス基板上に LG 層を形成した場合において、光学モデルより算出した膜厚および屈折率の値に変化がみられた。結果、算出した LG 層の膜厚が焼成温度 150-500 [°C]の範囲において焼成温度の増加とともに減少する傾向にあることを示した。また、焼成温度 300 [°C] において一般的な反射防止膜である MgF_2 の屈折率 1.38 よりも低い約 1.36 の屈折率を有する LG 層を形成することに成功した。焼成温度 300 [°C] にて膜厚を変えた LG 層の形成した場合において、光学モデルとのフィッティングにより導出した屈折率の値が LG 層の膜厚に対して依存性を示すことを確認した。結果、算出

した LG 膜厚の値が 104 [nm] の場合において、波長 600 [nm] における屈折率 1.34 を有する LG 層が得られ、ガラス基板表面において約 3.2 [%] の反射率低減効果を得ることに成功した。Asahi-VU 基板上においても LG 層を形成したことによる反射低減効果がみられ、最大で約 2.9 [%]の反射率低減を得た。また、LG 層の膜厚を調整することによる、更なる反射防止効果の実現に向けた可能性を示した。

以上の結果より、液体ガラスを用いて形成したガラス基板上の低屈折率ガラス層が可視光領域の光に対して高い反射防止効果を有しており、太陽電池のみならず既存の光学デバイスの高効率化および低コスト化に対して有効であることを示した。

参照文献

1. 大津元一、田所利康（著）: 光学入門 1、pp.140-150、朝倉書店 (2013)
2. 文献 1、pp.80-110.
3. Filmetrics Inc. Refractive index data base: http://www.filmetrics.com/refractive-index-database/MgF2/Magnesium-Fluoride
4. M. Dodge et al. Applied Optics **23** (1984).
5. 文献 3: http://www.filmetrics.com/refractive-index-database/BK7/Float-Glass

第 8 章　総括

本研究では、薄膜 Si 系太陽電池における窓層側ガラス基板表面上へと各種光学構造を形成することにより、太陽電池における発電損失の低減および発電特性の向上を試みた。以下で、形成された光学構造の種類、目的およびその評価結果について簡潔にまとめる。

第 5 章では、欠陥領域を介したキャリアの再結合損失低減を目的として、表面が平坦で光散乱性能を有する TCO 基板の作製について記述した。一般的に、電極基板表面に凹凸構造が形成されている場合において、入射した光が散乱されて太陽電池内部における光吸収量が増加し、太陽電池における短絡電流密度 J_{SC} の値が向上する。一方、光散乱性の高い急峻な凹凸上に Si 薄膜を製膜した場合において、内部に欠陥を内包した領域が形成されることが知られており、太陽電池における開放電圧 V_{OC} や曲線因子 *FF* といった発電特性を低下させる。本研究では、光散乱性の高い酸化物微粒子層をガラス基板と TCO との界面に形成することにより、TCO 表面に凹凸構造を形成することなく太陽電池内部における光吸収量の増加を試みた。その結果、作製した微粒子積層 TCO 基板において表面平均粗さ（RMS）約 10 [nm] および光散乱性の指標であるヘイズ率約 16 [%]（$\lambda = 600$ [nm]）が得られ、一般的に使用されている凹凸構造が形成された SnO_2:F 基板（Asahi-VU）における値（RMS: 27 [nm]、ヘイズ：10 [%] ）に比べて高い平坦性および光散乱性を得ることができた。また、開発した TCO 基板を薄膜 a-Si:H 太陽電池の電極基板として使用した場合において、凹凸構造上の太陽電池と比べて 26 [mV] の V_{OC} 向上がみられ、凹凸構造を形成することなく J_{SC} の値を約 20 [%] 向上させることができた。

第 6 章では、薄膜 Si 系太陽電池における近赤外領域の光吸収損失低減を目的とし、球状シリカ粒子および液体ガラスを用いたガラス基板上への凹凸構造形成による近赤外領域において高い光散乱性を有する TCO 基板の作製および物性評価についてまとめた。なお、ガラス基板上への凹凸構造はガラス表面に塗布したシリカ粒子を液体ガラスによってコーティングすることにより実現した。研究の結果、作製した TCO 基板はその表面にシリカ粒子の形状に起因した半球状の凹凸構造を有しており、その光散乱性がシリカ粒子の粒径および表面被覆率に影響を受けることを示した。また、シリカ粒子の粒径を 2000 [nm]、被覆率を 44 [%] とした場合には、波長 900 [nm] において約 82 [%] の高いヘイズ率を有する TCO 基板が得られた。作製した TCO 基板を電極として用いた μc-Si:H 太陽電池は、近赤外領域の光に対して優れた光閉じ込め効果を示し、波長 700 [nm] 以上における量子効率の増加が観測された。その結果、太陽電池の J_{SC} の値を最大で約 15 [%] 向上させることを可能にした。また、TCO 表面に可視光波長程度の凹凸構造を形成することによる、更なる変換効率向上に向けた可能性を示した。

第 7 章では、太陽電池表面における光の反射損失低減を目的とした、液体ガラスを用いた

低屈折率ガラス層の形成およびその反射防止膜効果の検証を行った。有機溶媒によって希釈された液体ガラスをガラス基板上に塗布し、任意の温度で焼成することによって内部に空隙を有する低屈折率ガラス層を形成する方法を提案した。なお、光の多重干渉の方程式から得られた反射率スペクトルとのフィッティングにより、形成したガラス層の屈折率および膜厚を導出した。250 [°C] で焼成処理を行ったガラス層は波長 600 [nm] において約 1.40 の屈折率を示し、同波長におけるガラス基板表面での反射率の値を約 2.4%低減させることを可能にした。また、Asahi-VU 基板の光導入面上に同条件でガラス層の形成を行い、a-Si:H 太陽電池の電極として用いた場合においても同様の反射低減効果を得た。その結果として、太陽電池において約 1.5 [mA/cm^2] の J_{SC} 向上を実現した。ガラス層の屈折率は焼成時の温度に大きく影響を受けることを示し、焼成温度を 300 [°C] とした場合において波長 600 [nm] における最小の屈折率 1.34 を得た。この技術を Asahi-VU 基板上に応用した場合においても約 2.9 [%]の反射低減効果を得た。この反射低減量は一般的な反射防止膜である MgF_2 (屈折率：1.38) の反射低減量よりもわずかに高い値を示す。得られた結果より、液体ガラスを用いて形成した低屈折率ガラス層がガラス基板上における反射防止膜として機能することを示し、薄膜 Si 系太陽電池の性能向上に有効であることを示した。

以上の結果より、本研究において提案したガラス基板上における低価格かつ簡便に形成可能な各種光学構造形成手法が、薄膜 Si 系太陽電池における発電損失低減に有効に働くために太陽電池の発電性能を向上可能であることを示した。

謝辞

本研究は、岐阜大学大学院工学研究科　環境エネルギーシステム専攻所属　野々村修一教授のご指導ご鞭撻のもとで行われたものであり、研究を行う上で様々な援助をいただきました。心より感謝申し上げます。

第 6 章の研究を行うにあたり、試料の作製および評価にご協力くださいましたつくば産業技術総合研究所　斎均様、太陽光技術研究組合　吉田功様、パナソニック株式会社　片山博貴様ならびに太陽光技術研究組合関係者各位様に深く感謝いたします。

インターンシップを通して、太陽電池の産業化を行う上での注意点や研究の進め方をご指導くださいました太陽光技術研究組合　斎藤公彦様、株式会社カネカ　山本憲治様、末崎恭様ならびに村上協司様に心より感謝申し上げます。

研究を行う上での様々な知識や注意点をご指摘いただきました岐阜大学大学院工学研究科　電子情報システム工学専攻　伊藤貴司准教授に深く感謝致します。

本研究を進めるにおいて多くのご助言およびご指導を頂きました岐阜大学大学院工学研究科　環境エネルギーシステム専攻　吉田憲充准教授に深く感謝いたします。

学会発表や論文執筆などの様々な面でご指導、ご協力を頂きました岐阜大学工学部　電気電子専攻　大橋史隆助教授に心より感謝申し上げます。

研究を進める上で多くの有益な討論を行った岐阜大学大学院工学研究科　環境エネルギーシステム専攻　博士後期課程　三和寛之氏に深く感謝いたします。

本論文を執筆するにあたり、後輩そして仲間として、ともに研究を行った熊沢輝明氏（現：トヨタ自動車株式会社）、田代真樹氏（現：京セラ株式会社）、岐阜大学大学院工学研究科　環境エネルギーシステム専攻　鈴木一鋭氏、野田真一氏、井上将成氏、村上功一氏ならびに野々村研究室の皆様に心からの感謝を申し上げます。

最後に、学生生活を送る上で心身両面から援助くださいました、祖父母、家族、親戚ならびに関係者の皆様への心からの感謝をもって謝辞とさせていただきます。

業績リスト

発表論文

1. S. Miura, K. Suzuki, S. Noda, M. Inoue, K. Murakami, S. Nonomura
   "Structural and Optical Properties of Smooth Surface TCO Thin Films Deposited on Different-Sized Stacked Nanoparticle Layers for Window Electrode of Thin Film Si Solar Cells"
   Materials Transactions, **55** (2014) pp. 1765-1769.
2. S. Miura, M. Tashiro, K. Suzuki, S. Noda, S. Hori, S. Nonomura
   "Stacked nanoparticle-transparent conductive oxide substrate combining high haze with low surface roughness for improvement of thin film Si solar-cell performance"
   Thin Solid Films, **574** (2015) pp. 78-83.
3. S. Miura, S. Noda, K. Suzuki, M. Inoue, K. Murakami, F. Ohashi, S. Nonomura
   "Formation of high light-scattering texture on glass substrates using spherical silica particles and sin-on-glass for thin film Si solar cells"
   Materials Transactions, accepted for publication

参考論文

1. S. Hori, T. Suzuki, T. Suzuki, S. Miura, S. Nonomura,
   "Effects of Deposition Temperature on the Electrochemical Deposition of Zinc Oxide Thin Films from a Chloride Solution"
   Materials Transactions, **55**, 724-734 (2014).

国際学会

1. H. Natsuhara, S. Miura, K. Hori, T. Kumazawa, Y. Noda, Z. Xiang, Qu, F. Ohashi, N. Yoshida, and S. Nonomura
   "Preparation of p-type NiO film for a-Si solar cells"
   The 25th International Conference on Amorphous and Nano-crstalline Semiconductors (Nara, Japan, August 21 – 26, 2011) 4C1-1 Oral
2. S. Miura, M. Tashiro, K. Suzuki, and S. Nonomura
   "Study on textured ZnO:Al thin films prepared by RF magnetron sputtering with water steam"
   The 25th International Conference on Amorphous and Nano-crstalline Semiconductors, (Tront, Canada, August 18-23, 2013) Tu-C2.3 Oral
3. S. Miura, S. Hori, M. Tashiro, K. Suzuki, and S. Nonomura
   "Smooth light scattering TCO substrates for thin film Si solar cells by using Nanocrystalline

oxide particles”

23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Taipei, Taiwan, October 28 - November 1, 2013) 2-P-28 Poster

4. S. Miura, M. Tashiro, K. Suzuki, S. Noda, S. Hori and S. Nonomura
“Optical and electrical property of AZO film prepared on ZnO nanoparticle layer”
6th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, (Nagoya, Japan, March 2-6, 2014) 05pP31 Poster
5. S. Miura, K. Suzuki, S. Noda, S. Nonomura
“Smooth surface stacked metal-oxide nanoparticle TCO substrate with strong light-scattering”
European Materials Research Society 2014 Spring Meeting, (Lille, France, May 26-30, 2014) YP2 21 Poster
6. S. Miura, K. Suzuki, S. Noda, S. Nonomura
“Improvement in the light-scattering property of TCO substrates by metal oxide nanoparticle layer”
Grand Renewable Energy 2014, (Tokyo, Japan, July 27- August 1, 2014) P-Pv-3-9 Poster

国内学会・シンポジウム

1. 三浦修平、清水信孝、田代真樹、野々村修一
ウェットエッチング法を用いてテクスチャを形成したガラス基板上の高ヘイズ ZnO:Al 薄膜
2012 年第 73 回応用物理学会秋季学術講演会（愛媛・松山大学、松山市、愛媛　2012 年 9 月 11 日– 14 日）　予稿集 12p-C11-7　口頭発表
2. 三浦修平、熊沢輝顕、田代真樹、野々村修一
水蒸気添加 RF マグネトロンスパッタリング法による ZnO:Al 薄膜上のテクスチャ制御
2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会（神奈川工科大学、厚木市、神奈川　2014 年 3 月 27 日– 30 日）28p-A4-2 口頭発表
3. 三浦修平、田代真樹、鈴木一鋭、野田真一、堀茂雄、野々村修一
酸化物超微粒子を用いた平坦かつ光散乱性を有する透明導電膜基板
2013 年第 74 回応用物理学会秋季学術講演会（同支社大学京田辺キャンパス、京田辺市、京都　2013 年 9 月 16 日– 20 日）予稿集 18p-A4-2　口頭発表
4. 田代真樹、三浦修平、鈴木一鋭、野田真一、堀茂雄、野々村修一
大粒径酸化亜鉛微粒子を用いた微粒子透明導電膜基板の光散乱性の向上
第 5 回薄膜太陽電池セミナー（名古屋大学、名古屋市、愛知　2013 年 11 月 14 日 - 15 日）予稿集 P2-7 ポスター発表
5. 鈴木一鋭、三浦修平、田代真樹、野田真一、堀茂雄、野々村修一

酸化亜鉛微粒子を用いた平坦性および光散乱性を有する透明導電膜基板
第 5 回薄膜太陽電池セミナー（名古屋大学、名古屋市、愛知　2013 年 11 月 14 日- 15 日）予稿集 P2-8 ポスター発表

6. 三浦修平、田代真樹、鈴木一鋭、野田真一、野々村修一
酸化物微粒子層を用いた透明参加導電基板の光散乱性の向上
2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会（青山学院大学、相模原市、神奈川 2014 年 3 月 17 日– 20 日）17a-PA4-14 ポスター発表
7. 鈴木一鋭、三浦修平、田代真樹、野田真一、野々村修一
酸化物微粒子層を用いた高光散乱かつ平坦な透明導電基板の作製
2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会（青山学院大学、相模原市、神奈川 2014 年 3 月 17 日 – 20 日）18p-E12-3 口頭発表
8. 鈴木一鋭、三浦修平、野田真一、井上将成、村上功一、野々村修一
微粒子光散乱層を用いた薄膜 Si 太陽電池における光閉じ込め
2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会（北海道大学札幌キャンパス、札幌市、北海道 2014 年 9 月 17 日 – 20 日）17a-PB4-14 ポスター発表

賞与

ソーラーエネルギー論文コンクール 2011　「研究論文賞」
“p 型酸化膜 NiO を用いたアモルファスシリコン太陽電池の作製と評価”
（主催：三洋グリーンテクノロジー財団）

略歴

氏名：　　三浦　修平　（みうら　しゅうへい）
生年月日：　1986 年 12 月 22 日生
学籍番号：　1123815005

[学歴]

2002 年 4 月　青森県立青森南高等学校　入学
2005 年 3 月　青森県立青森南高等学校　卒業
2006 年 4 月　北海道大学工学部応用理工系学科　入学
2010 年 3 月　北海道大学工学部応用理工系学科　卒業
2010 年 4 月　岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻　入学
2015 年 3 月　岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻　卒業見込み

以上

[学会]

2012 年－2015 年　応用物理学会　学生会員

[研究歴]

2009 年 4 月―2010 年 3 月　光照射した AsS_2 薄膜中における Ag イオン移動の電気的評価
2010 年 4 月―2011 年 3 月　p 型酸化膜 NiO を用いたアモルファスシリコン太陽電池の作製
2011 年 4 月―2012 年 3 月　ウェットエッチング法を用いたガラス基板上への凹凸形成
2012 年 4 月―2013 年 3 月　スパッタリング雰囲気中への水蒸気添加による ZnO 薄膜上の凹凸構造形成
2012 年 4 月―2015 年 3 月　半導体レーザーを用いた局所的加熱による結晶 Si 太陽電池用金属電極の焼成貫通処理
2013 年 4 月―2015 年 3 月　酸化物微粒子層を用いた平坦光散乱性 TCO 基板の作製
2014 年 4 月―2015 年 3 月　球状シリカ粒子および液体ガラスを用いたガラス基板上の凹凸構造形成
2014 年 4 月―2015 年 3 月　液体ガラスを用いたガラス基板上の反射防止膜形成

[その他]

2011 年 10 月―2014 年 3 月　第 5 世代薄膜太陽電池コンソーシアム
2012 年 4 月―2015 年 3 月　岐阜大学工学部　リサーチアシスタント